

3



# Modulo di **T**ecnologia dei **M**ateriali

Docente: Dr. Giorgio Pia

# Materiale Didattico



## Appunti **Lezioni**

E' importante prendere appunti durante le lezioni e consultare le slide proiettate che verranno messe a disposizione sulla pagina web del docente.



## Materiali\_2017

# Docente



Giorgio\_PIA

070,675,50,51

[giorgio.pia@dimcm.unica.it](mailto:giorgio.pia@dimcm.unica.it)

<http://people.unica.it/giorgiopia/>

Ricevimento previo contatto tramite posta elettronica





## Costruire **Rete**

Al fine di poter garantire una rapida comunicazione  
vi invito ad iscrivermi alla pagina facebook:

Corso di Tecnologia dei Materiali e Chimica Applicata





Render

Il saper progettare non è solo comprendere la distribuzione degli spazi e delle forme, ma anche trasformare un'idea in materia, in realtà.

Il materiale è ciò che vi assicura che la vostra opera potrà essere creata, usata, capita e potrà durare nel tempo!

Temperatura duttile-fragile acciaio Titanic

Start

Introduzione

Strutture



Scelte



Tecnologia a disposizione



Render

Il saper progettare non è solo comprendere la distribuzione degli spazi e delle forme, ma anche trasformare un'idea in materia, in realtà.

Il materiale è ciò che vi assicura che la vostra opera potrà essere creata, usata, capita e potrà durare nel tempo!

Temperatura duttile-fragile acciaio Titanic

Start

Introduzione

Strutture



Scelte



Tecnologia a disposizione

**Start**

**Introduzione**

**Modalità Esame**

**Legami e strutture**

E' fondamentale seguire le lezioni perché solo gli aspetti trattati verranno chiesti.

Essere in grado di presentare un discorso fluido sui concetti base è sufficiente per superare l'esame.

L'esame prevede uno scritto (o due prove intermedie scritte) e un orale. La prima prova si terrà il 27.11.2017.

*"Non lo studente per l'esame,  
ma l'esame per lo studente"*

## Modalità Esame

Per qualsiasi necessità il docente può essere contattato via mail:  
[giorgio.pia@dimcm.unica.it](mailto:giorgio.pia@dimcm.unica.it)

Iscrivetevi alla pagina facebook:

Corso di Tecnologia dei Materiali e Chimica Applicata

Sul sito web trovate le slide delle lezioni presentate

Ad ogni lezione vedremo le domande d'esame che potrebbero capitarvi



I Testi

E' fondamentale seguire le lezioni perché solo gli aspetti trattati verranno chiesti.

Essere in grado di presentare un discorso fluido sui concetti base è sufficiente per superare l'esame.

L'esame prevede uno scritto (o due prove intermedie scritte) e un orale. La prima prova si terrà il 27.11.2017.

*"Non lo studente per l'esame,  
ma l'esame per lo studente"*

## Modalità Esame

Per qualsiasi necessità il docente può essere contattato via mail:  
[giorgio.pia@dimcm.unica.it](mailto:giorgio.pia@dimcm.unica.it)

Iscrivetevi alla pagina facebook:

Corso di Tecnologia dei Materiali e Chimica Applicata

Sul sito web trovate le slide delle lezioni presentate

Ad ogni lezione vedremo le domande d'esame che potrebbero capitarvi



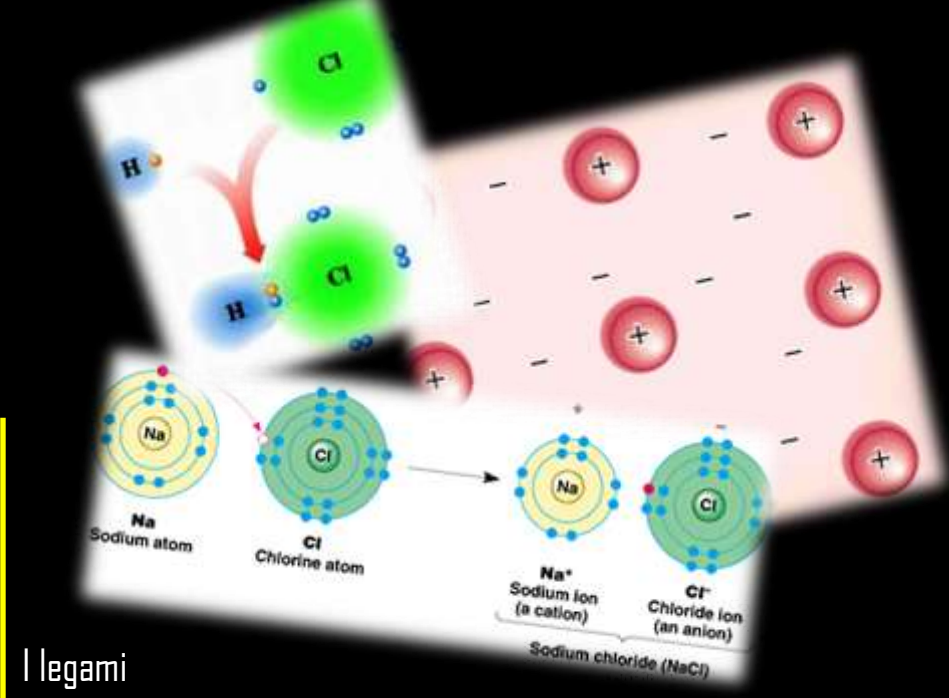
I Testi

**Start**

**Introduzione**

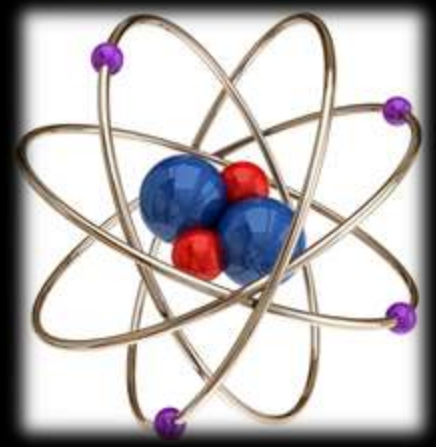
**Modalità Esame**

**Legami e strutture**

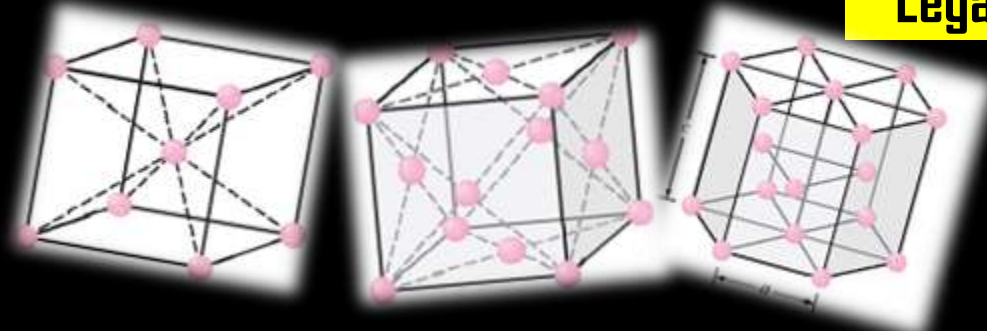


I legami

L'atomo, le sue dimensioni, le particelle che lo compongono.



**Legami e strutture**



Strutture

...Il numero di coordinazione per la struttura CCC è 8. APF = 0.68

...Il numero di coordinazione per la struttura FCC è 12. APF = 0.74

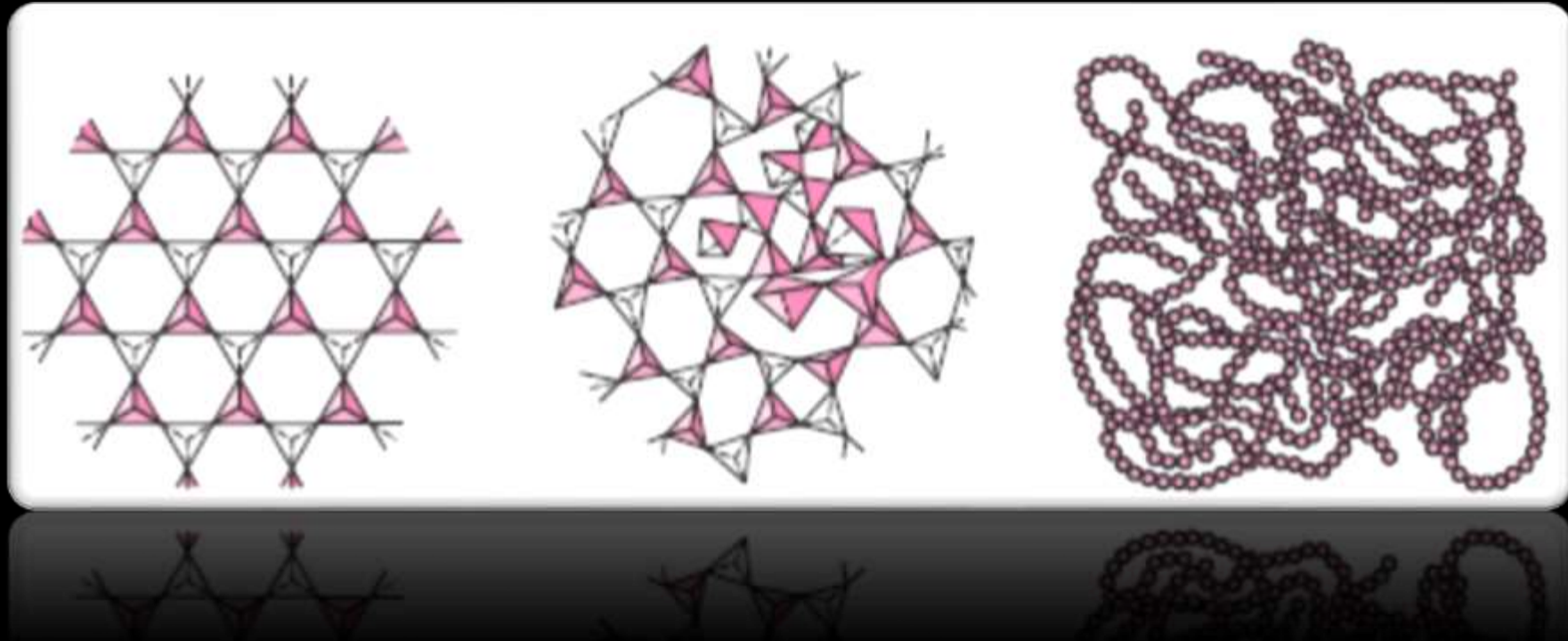
...Il numero di coordinazione per la struttura EC è 12. APF = 0.74

# I Materiali

*Strutture Cristalline*

# I Materiali Cristallini e i materiali Amorfi

Metalli, Ceramiche, Polimeri e Vetri



## Reticoli spaziali e celle unitarie

- Gli atomi, disposti in configurazioni ripetitive 3D, con ordine a lungo raggio (LRO), danno luogo alla *struttura cristallina*
- Le proprietà dei solidi dipendono dalla struttura cristallina e dalla forza di legame
- Una rete immaginaria di linee, con atomi all'intersezione delle linee, che rappresentano la disposizione degli atomi, è detto *reticolo spaziale*

Reticoli di Bravais

Raggruppamenti cristallini

Solo sette diversi tipi di celle unitarie sono necessarie per formare tutti i reticoli

In accordo con Bravais (1811-1863),

14 celle unitarie possono descrivere tutte le possibili reti di reticolo cristallino

I quattro tipi fondamentali di celle unitarie sono:

**semplice ; a corpo centrato; a facce centrate; a basi centrate.**

# Reticoli di Bravais

- Raggruppamenti cristallini

- Cella unitaria cubica

- $a = b = c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

- Tetragonale

- $a = b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

- Ortorombica

- $a \neq b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

- Romboedrica

- $a = b = c$
- $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

- Esagonale

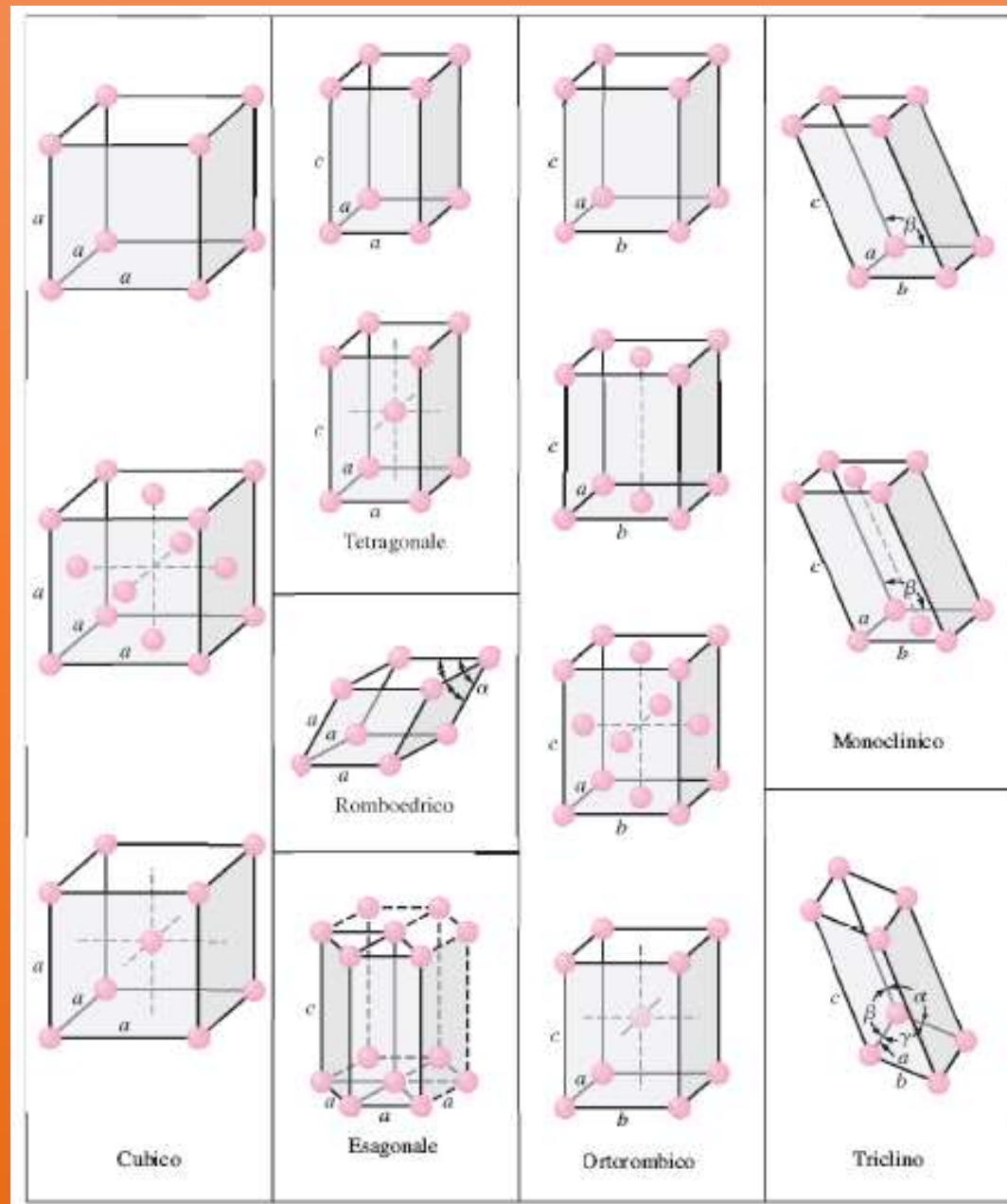
- $a \neq b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

- Monoclina

- $a \neq b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

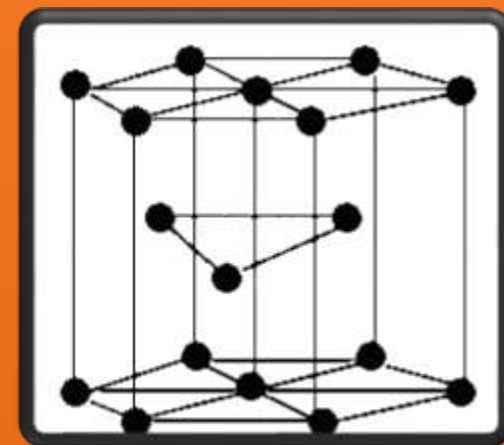
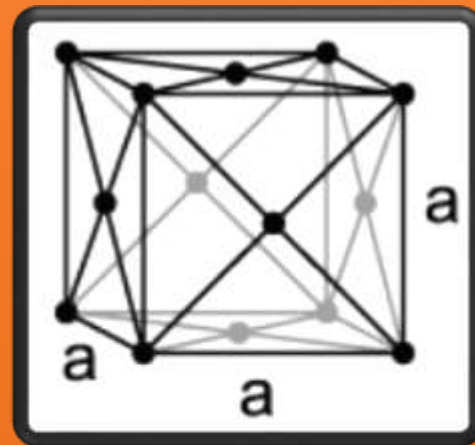
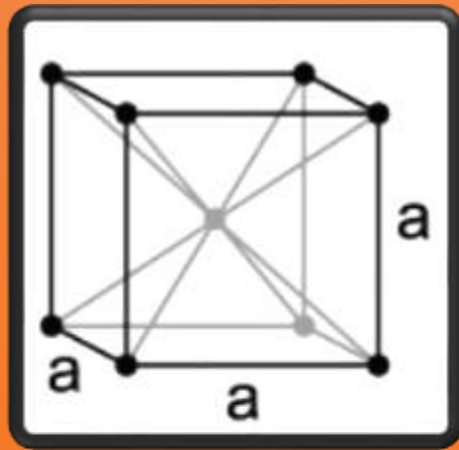
- Triclina

- $a \neq b \neq c$



# Reticoli di Bravais

## *Celle principali*



90% dei metalli hanno struttura cristallina Cubica a Corpo Centrato, Cubica a Facce Centrate o Esagonale Compatta. La struttura EC è la versione più densa della semplice struttura cristallina esagonale.

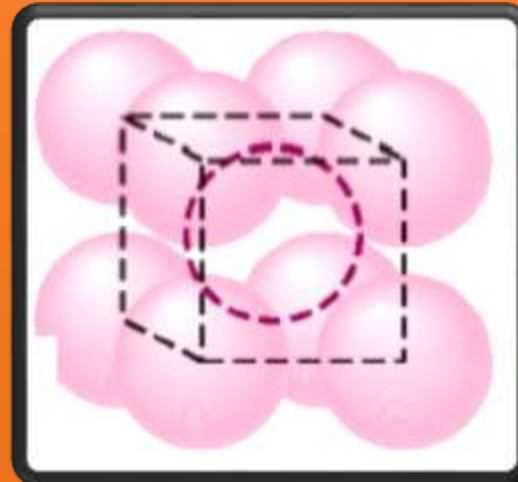
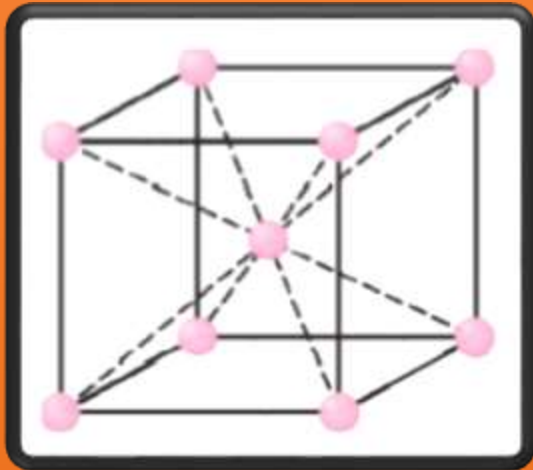
Tanto più gli atomi si avvicinano legandosi saldamente insieme, tanto più viene rilasciata energia, dando luogo ad una situazione di livello energetico più basso e quindi più stabile.

# Reticoli di Bravais

## Cella Cubica a Corpo Centrato

Rappresentata da un atomo ad ogni spigolo di un cubo ed uno al centro del cubo...

...Ogni atomo ha 8 atomi vicini  
Quindi, il *numero di coordinazione* è 8



Esempi : Cromo ( $a = 0.289$  nm); Ferro ( $a = 0.287$  nm); Sodio ( $a = 0.429$  nm)

## Reticoli di Bravais

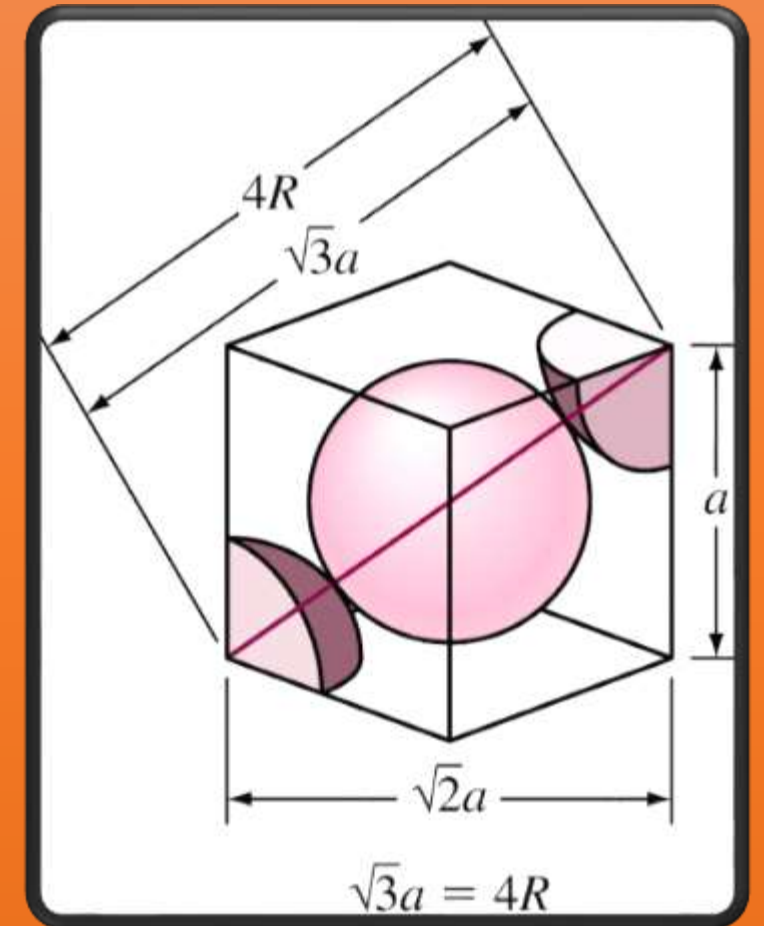
### *Cella Cubica a Corpo Centrato*

Ogni cella unitaria ha otto  $\cdot$  ( $1/8$  di atomo) agli spigoli ed 1 atomo intero al centro. Quindi, ogni cella unitaria ha:

$$(8 \times 1/8) + 1 = 2 \text{ atomi}$$

Gli atomi si toccano tra loro alla diagonale del cubo.  
Quindi, la costante di reticolo

$$a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$$



## Reticoli di Bravais

### *Fattore di impacchettamento atomico*

$$\text{Fattore impacchettamento atomico} = \frac{\text{Volume di atomi nella cella unitaria}}{\text{Volume di cella unitaria}}$$

$$V_{\text{atomi}} = 2 \cdot \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right) = 8.373 R^3$$

$$V_{\text{cella unitaria}} = a^3 = \left( \frac{4R}{\sqrt{3}} \right)^3 = 12.32 R^3$$

$$\text{Quindi APF} = \frac{8.723 R^3}{12.32 R^3} = 0.68$$

## Reticoli di Bravais

### *Cella Cubica a Corpo Centrato*

La struttura CCC non è in realtà una struttura particolarmente compatta...

... Gli atomi potrebbero essere più vicini. tuttavia molti metalli a T ambiente hanno questa struttura

### Ad esempio: Cromo, Ferro, Tungsteno, Molibdeno, Vanadio

**Tabella 3.2** Metalli con struttura cristallina CCC a temperatura ambiente (20 °C) e valori delle costanti reticolari e dei raggi atomici

Metallo	Costante reticolare $a$ (nm)	Raggio atomico $R^*$ (nm)
Cromo	0.289	0.125
Ferro	0.287	0.124
Molibdeno	0.315	0.136
Potassio	0.533	0.231
Sodio	0.429	0.186
Tantalio	0.330	0.143
Tungsteno	0.316	0.137
Vanadio	0.304	0.132

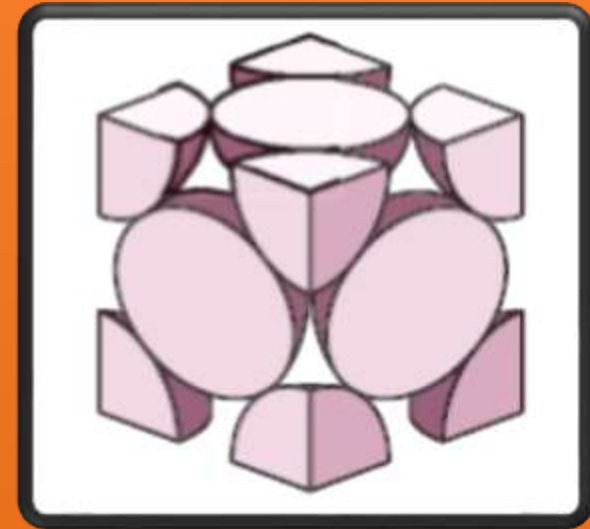
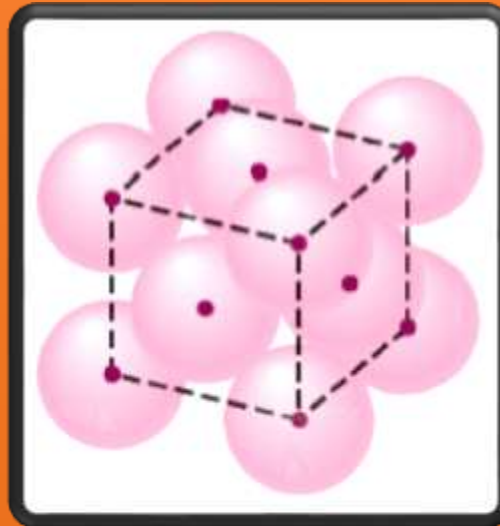
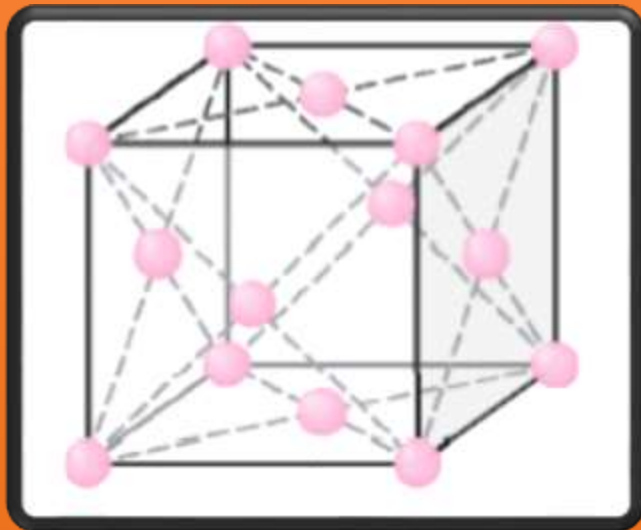
\* Calcolato dalle costanti reticolari usando l'Equazione (3.1),  $R = \sqrt{3}a/4$ .

## Reticoli di Bravais

### *Cella Cubica a Facce Centrate*

Rappresentata come un singolo atomo ad ogni spigolo del cubo ed uno al centro di ogni faccia del cubo...

...Il numero di coordinazione per la struttura CFC è 12. APF = 0.74



Esempi : Alluminio ( $a = 0.405$ ); Oro ( $a = 0.408$ )

## Reticoli di Bravais

### *Cella Cubica a Facce Centrate*

Ogni cella unitaria ha  $8 \cdot (1/8)$  di atomo agli spigoli e  $6 \cdot (1/2)$  di atomo al centro delle sei facce.

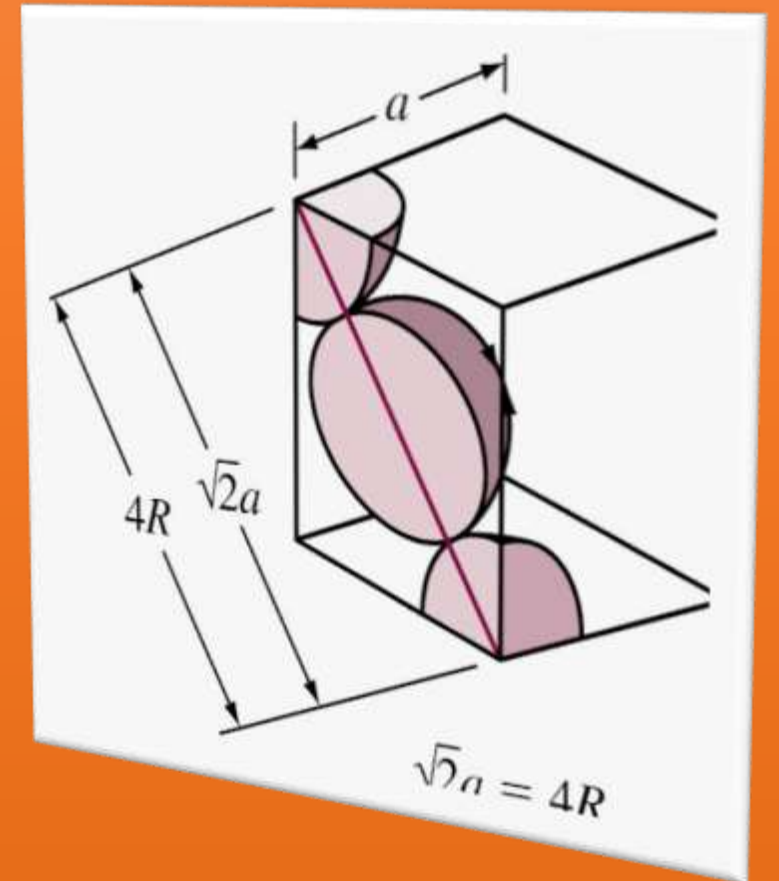
Quindi, ogni cella unitaria ha

$$(8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4 \text{ atomi}$$

Gli atomi sono in contatto tra loro lungo la diagonale della faccia del cubo.

Quindi, la costante di reticolo:

$$a = \frac{4R}{\sqrt{2}}$$



## Reticoli di Bravais

### *Cella Cubica a Facce Centrate*

**Tabella 3.3** Metalli che hanno struttura cristallina CFC a temperatura ambiente (20 °C) e valori delle costanti reticolari e dei raggi atomici

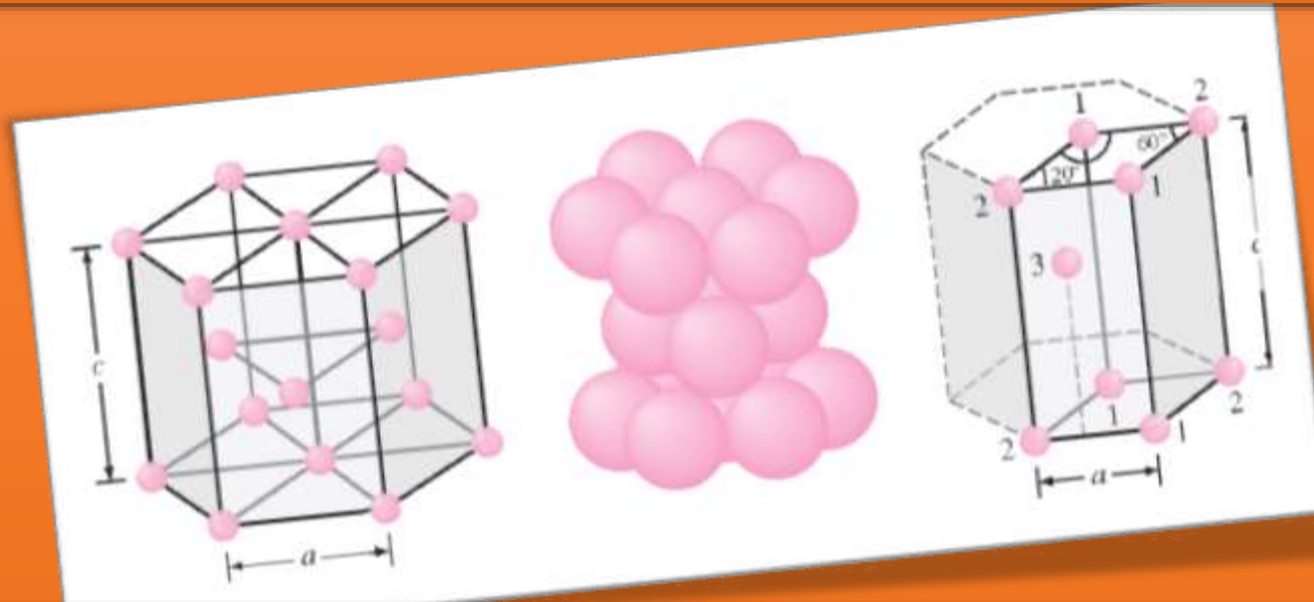
Metallo	Costante reticolare $a$ (nm)	Raggio atomico $R^*$ (nm)
Alluminio	0.405	0.143
Rame	0.3615	0.128
Oro	0.408	0.144
Piombo	0.495	0.175
Nichel	0.352	0.125
Platino	0.393	0.139
Argento	0.409	0.144

\* Calcolato dalle costanti reticolari usando l'Equazione (3.3),  $R = \sqrt{2}a/4$ .

## Reticoli di Bravais

### *Cella Esagonale Compatta*

È rappresentata da un atomo in ognuno dei 12 angoli di un prisma esagonale, 2 atomi sulla faccia superiore ed inferiore e 3 atomi all'interno tra la faccia superiore ed inferiore.



Gli atomi possiedono maggiore APF avendo una struttura EC anzichè una semplice struttura esagonale.

*Il numero di coordinazione è 12, APF = 0.74*

## Reticoli di Bravais

### *Cella Esagonale Compatta*

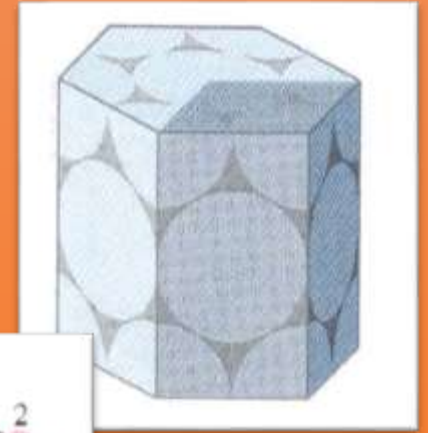
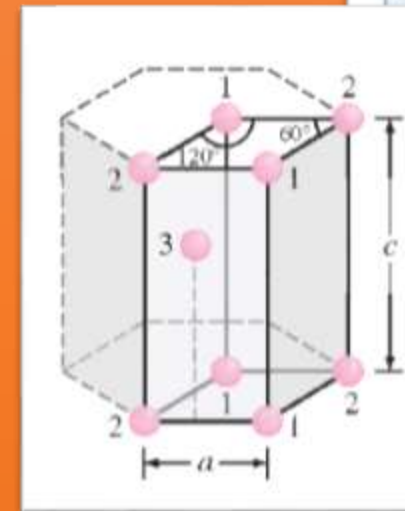
6 · (1/6 di atomo) nello strato superiore e inferiore, 2 · (½ di atomo) sullo strato superiore e inferiore e 3 atomi interi nel piano intermedio.

Quindi, ogni cella unitaria EC ha:

$$(2 \times 6 \times 1/6) + (2 \times 1/2) + 3 = 6 \text{ atomi}$$

Esempi:

- Zinco ( $a = 0.2665 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.85$ )
- Cobalto ( $a = 0.2507 \text{ nm}$ ,  $c/a = 1.62$ )



**Rapporto  $c/a$  ideale (sfere uniformi avvicinate il più possibile) è pari a 1.633**

# Reticoli di Bravais

## *Cella Esagonale Compatta*

Valori diversi da 1.633 ci dicono che la cella è più allungata o più compressa rispetto al modello delle sfere rigide

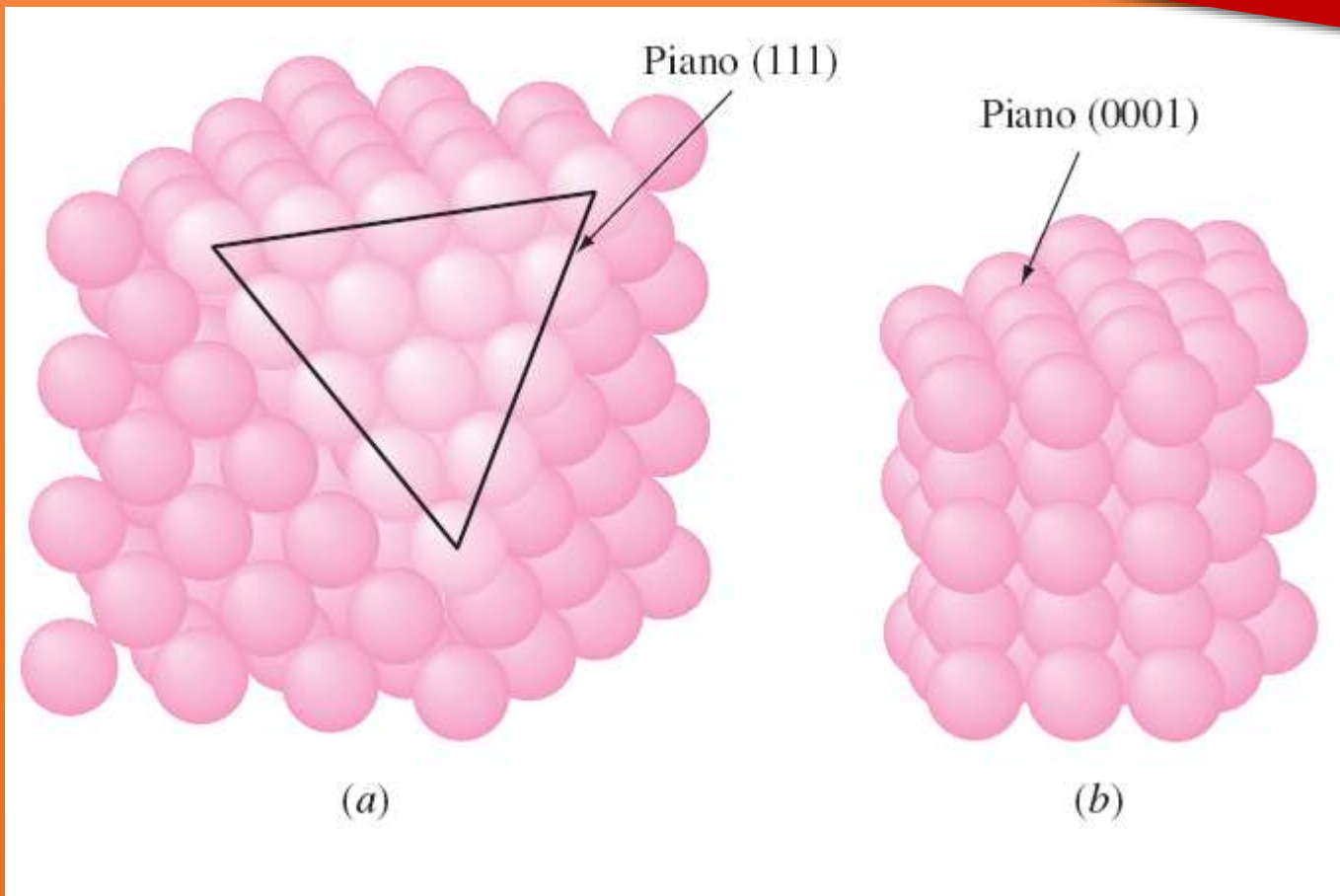
**Tabella 3.4** Metalli con struttura cristallina EC a temperatura ambiente (20 °C) e valori delle costanti reticolari, dei raggi atomici e dei rapporti  $c/a$

Metallo	Costanti reticolari (nm)		Raggio atomico $R$ (nm)	Rapporto $c/a$	% di deviazione dall'EC ideale
	$a$	$c$			
Cadmio	0.2973	0.5618	0.149	1.890	+15.7
Zinco	0.2665	0.4947	0.133	1.856	+13.6
EC ideale				1.633	0
Magnesio	0.3209	0.5209	0.160	1.623	-0.66
Cobalto	0.2507	0.4069	0.125	1.623	-0.66
Zirconio	0.3231	0.5148	0.160	1.593	-2.45
Titanio	0.2950	0.4683	0.147	1.587	-2.81
Berillio	0.2286	0.3584	0.113	1.568	-3.98

# Reticoli di Bravais

## Confronto tra CFC ed EC

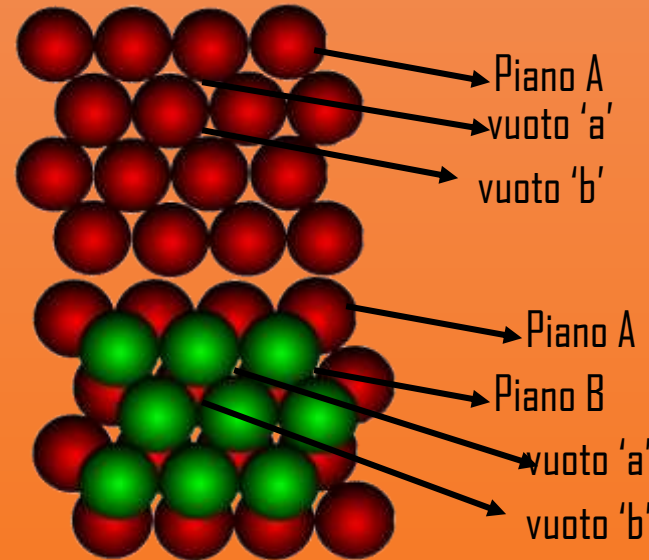
*Differente impilamento atomico*



# Differenze strutturali tra EC e CFC

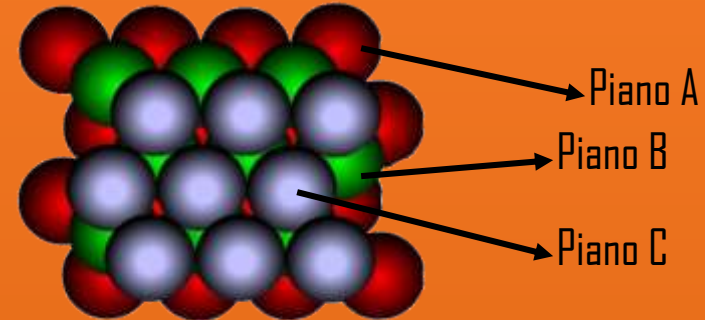
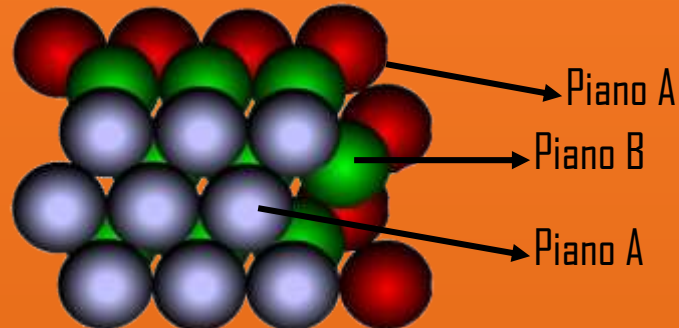
Si consideri un piano di atomi (Piano 'A')

Un altro piano di atomi (piano 'B') è posto sui vuoti 'a' del piano 'A'



Il terzo piano di atomi è posto sui vuoti 'b' del piano 'B' (identico al piano 'A') → cristallo EC

Il terzo piano di atomi è posto sui vuoti 'a' del piano 'B'. Si ottiene un terzo piano C → cristallo CFC



## Reticoli di Bravais

$$\text{Densità volumetrica} = \frac{\text{Massa/Cella unitaria}}{\text{Volume/cella unitaria}}$$

Esempio : il rame (CFC) ha massa atomica 63.54 g/mol e raggio atomico pari a 0.1278 nm.

$$\text{Lato } a = \frac{4R}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0.1278 \text{ nm}}{\sqrt{2}} = 0.361 \text{ nm}$$

$$\text{Volume di cella unitaria} = V = a^3 = (0.361 \text{ nm})^3 = 4.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3$$

La cella unitaria CFC ha 4 atomi

$$\text{Massa di cella unitaria} = m = \frac{(4 \text{ atoms})(63.54 \text{ g/mol}) \left( \frac{10^{-6} \text{ Mg}}{\text{g}} \right)}{4.7 \times 10^{23} \text{ atoms/mol}} = 4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}$$

$$\rho_v = \frac{m}{V} = \frac{4.22 \times 10^{-28} \text{ Mg}}{4.7 \times 10^{-29} \text{ m}^3} = 8.98 \frac{\text{Mg}}{\text{m}^3} = 8.98 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

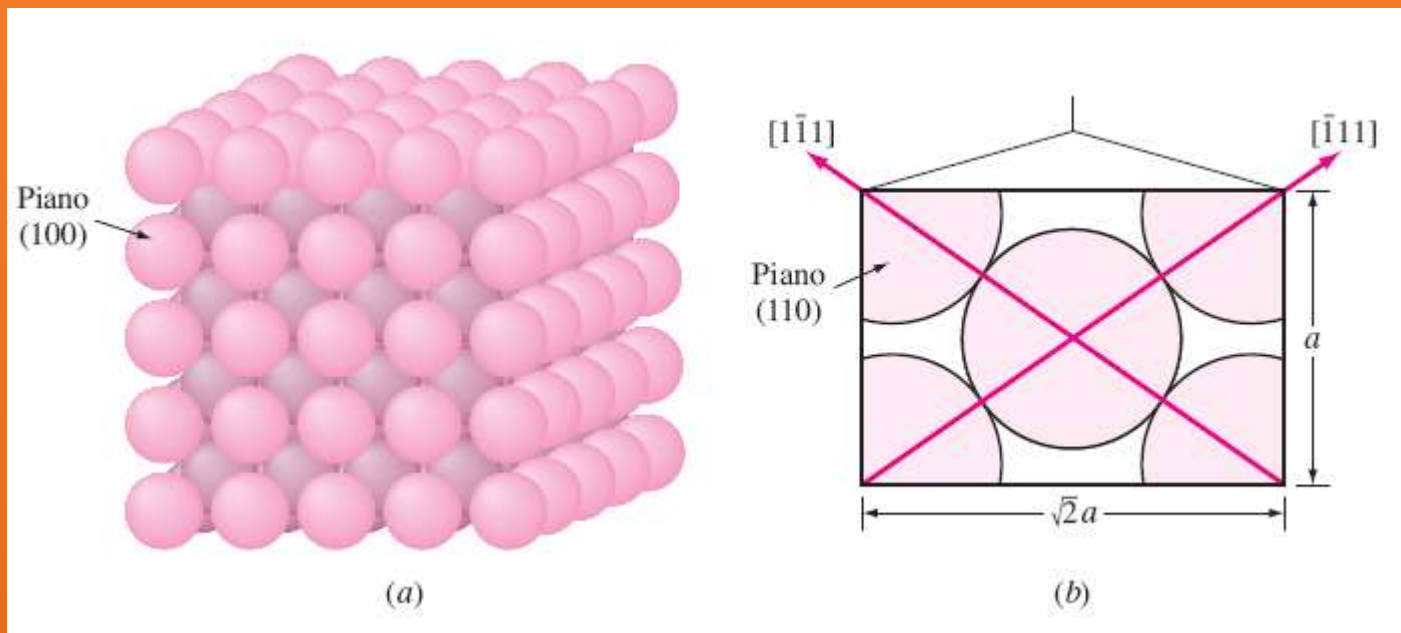
# Reticoli di Bravais

Densità volumetrica, planare e lineare

## Densità planare del metallo

Numero equivalente di atomi i cui centri sono tagliati dall'area in esame

Area selezionata



# Reticoli di Bravais

## Densità volumetrica, planare e lineare

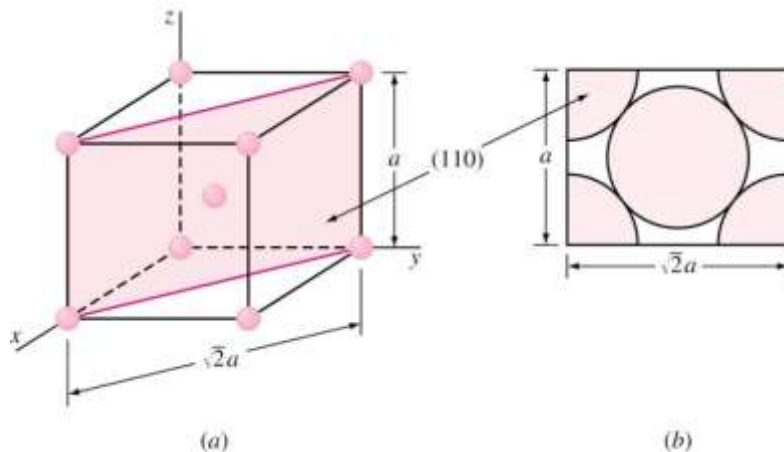
Densità atomica planare =

Esempio : Nel ferro (CCC,  $a = 0.287$ ), il piano (100) interseca il centro di 5 atomi (quattro  $\frac{1}{4}$  e 1 atomo intero).

➤ Numero di atomi equivalente =  $(4 \times \frac{1}{4}) + 1 = 2$  atomi

Area del piano 110 =

$$\sqrt{2}a \times a = \sqrt{2}a^2$$



$$\rho_p = \frac{2}{\sqrt{2}(0.287)^2}$$

$$= \frac{17.2 \text{ atomi}}{\text{nm}^2} = \frac{1.72 \times 10^{13} \text{ atomi}}{\text{mm}^2}$$

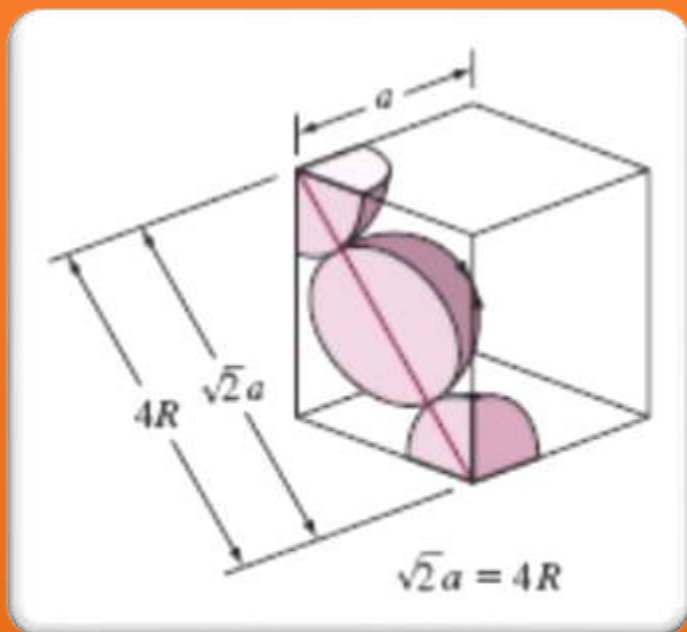
# Reticoli di Bravais

Densità volumetrica, planare e lineare

## Densità lineare del metallo

Numero di diametri atomici intersecati dalla  
linea considerata

Lunghezza della linea considerata



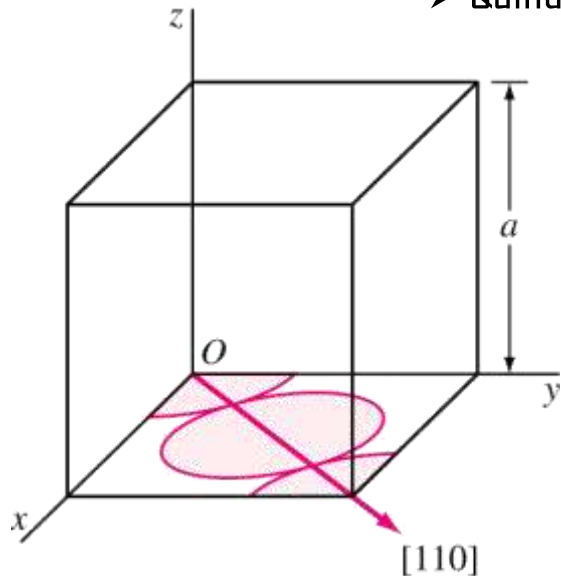
# Reticoli di Bravais

## Densità atomica Lineare

Esempio: Per un cristallo di rame CFC ( $a = 0.361$ ), la direzione  $[110]$

interseca 2 semi-diametri ed un diametro intero.

➤ Quindi, interseca  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 = 2$  diametri atomici.



$$\text{Lunghezza di linea} = \sqrt{2} \times 0.361 \text{ nm}$$

$$\rho_l = \frac{2 \text{ atomi}}{\sqrt{2} \times 0.361 \text{ nm}} = \frac{3.92 \text{ atomi}}{\text{nm}} = \frac{3.92 \times 10^6 \text{ atomi}}{\text{mm}}$$

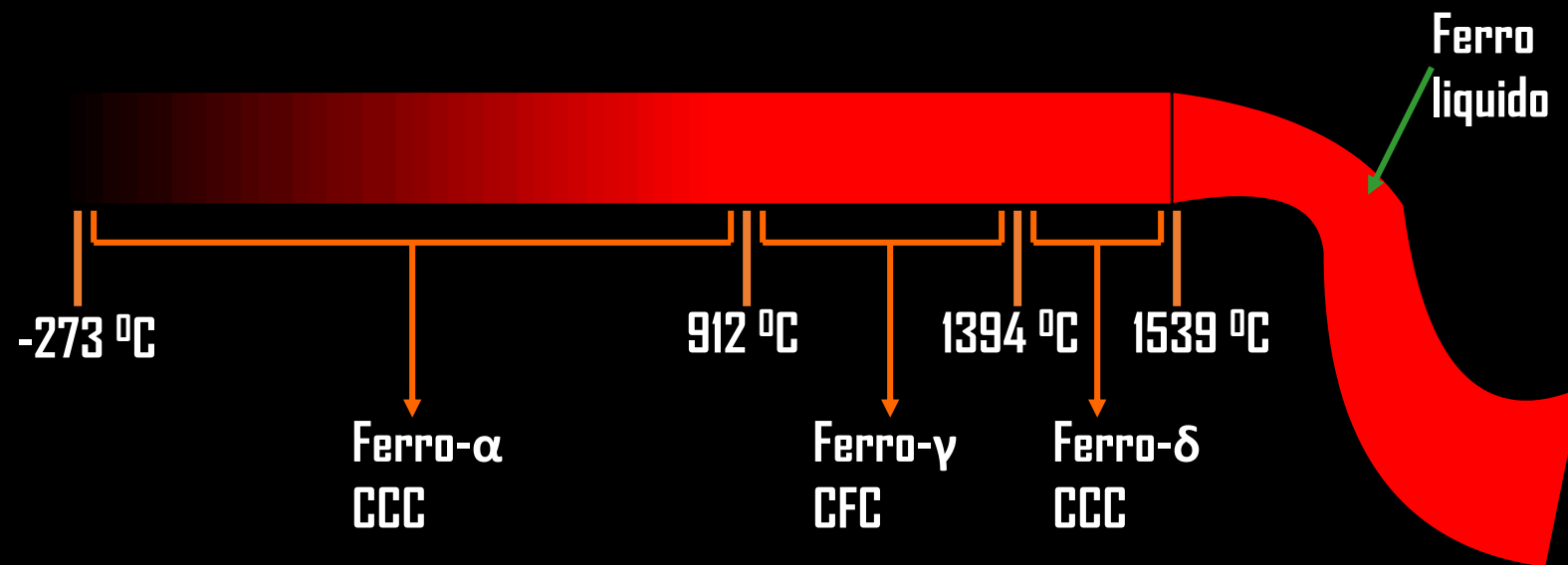
# Polimorfismo o Allotropia

## Metalli

I metalli esistono in più forme cristalline. Questo è detto polimorfismo o allotropia.

La temperatura e la pressione provocano cambiamenti nelle forme cristalline.

Esempio: il ferro esiste sia nella forma CCC sia CFC in funzione della temperatura. Ferro- $\delta$  ha una costante reticolare maggiore del Ferro- $\alpha$ .



## Polimorfismo e allotropia

Metallo	Struttura cristallina a temperatura ambiente	Ad altre temperature
Ca	CFC	CCC (> 447 °C)
Co	EC	CFC (> 427 °C)
Hf	EC	CCC (> 1742 °C)
Fe	CCC	CFC (912–1394 °C) CCC (> 1394 °C)
Li	CCC	EC (< -193 °C)
Na	CCC	EC (< -233 °C)
Tl	EC	CFC (> 234 °C)
Ti	EC	CCC (> 883 °C)
Y	EC	CFC (> 1481 °C)
Zr	EC	CFC (> 872 °C)

Sn

EC

CFC (> 815 °C)

Al

EC

CFC (> 1481 °C)

Pb

EC

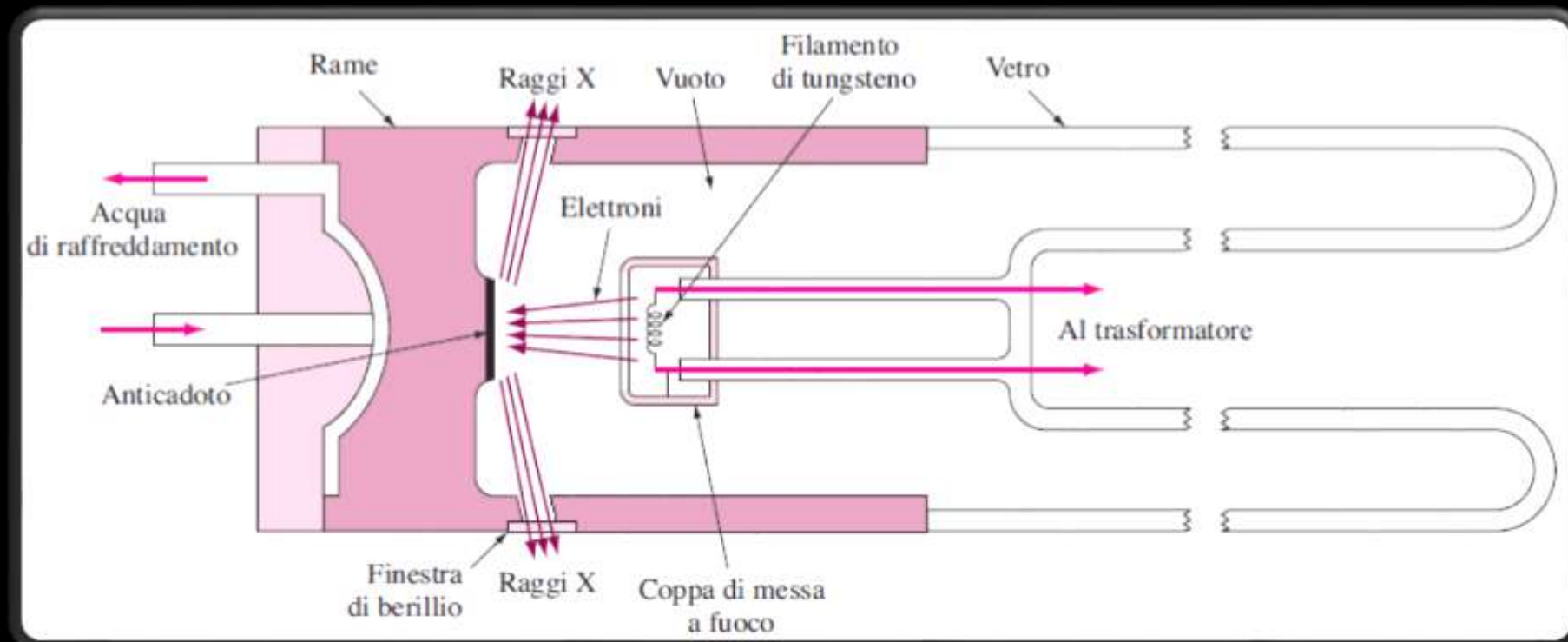
CCC (> 281 °C)

# Analisi della Struttura Cristallina

## Raggi X

Informazioni sulla struttura cristallina si ottengono con i raggi-X

I raggi-X utilizzati hanno circa la stessa lunghezza d'onda (0.05 - 0.25 nm) come distanza tra i piani del reticolo cristallino



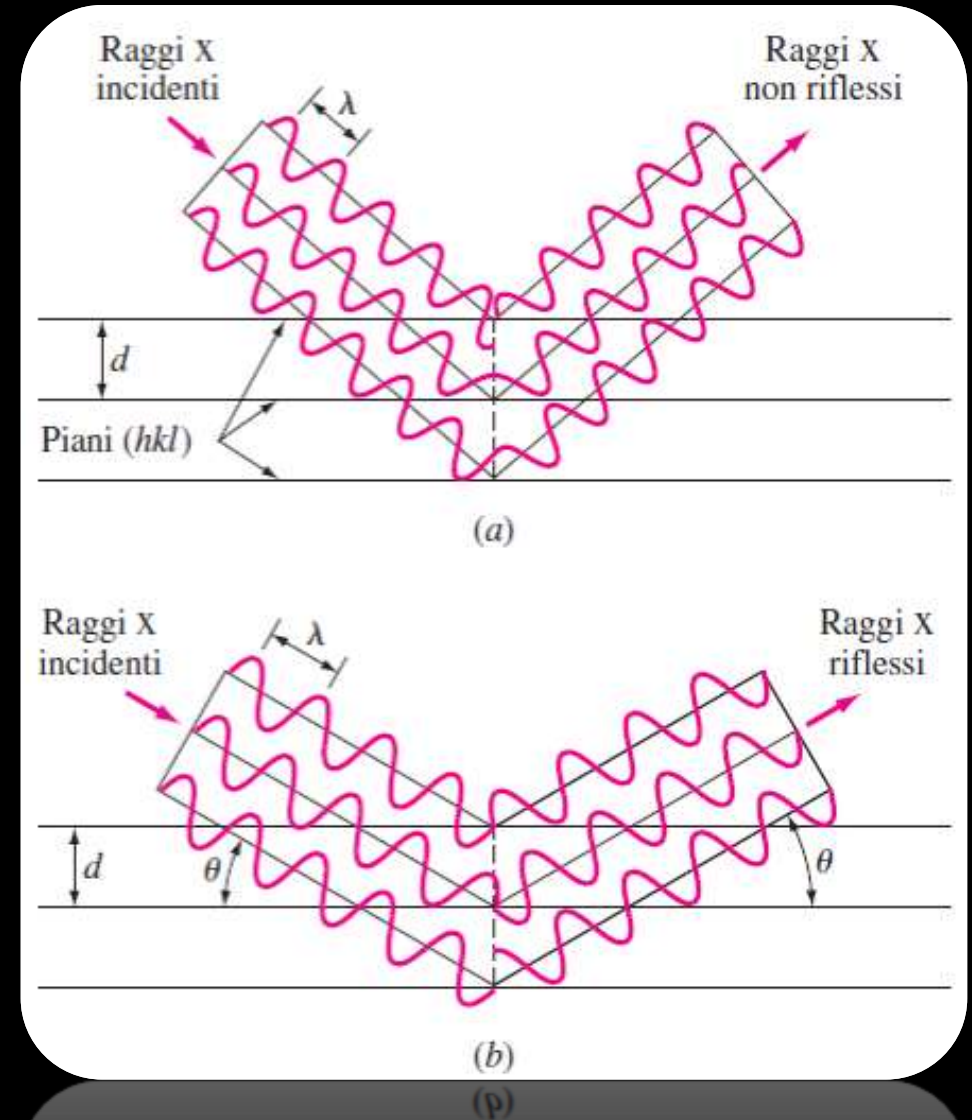
# Analisi della Struttura Cristallina

## Raggi X

I piani cristallini del metallo bersaglio agiscono come specchi che riflettono il fascio di raggi-X.

Se i raggi emessi da una famiglia di piani sono *fuori fase* (come nel caso di angolo di incidenza arbitrario) non viene prodotto un fascio rinforzato.

Se i raggi emessi sono in fase, sono prodotti fasci rinforzati.

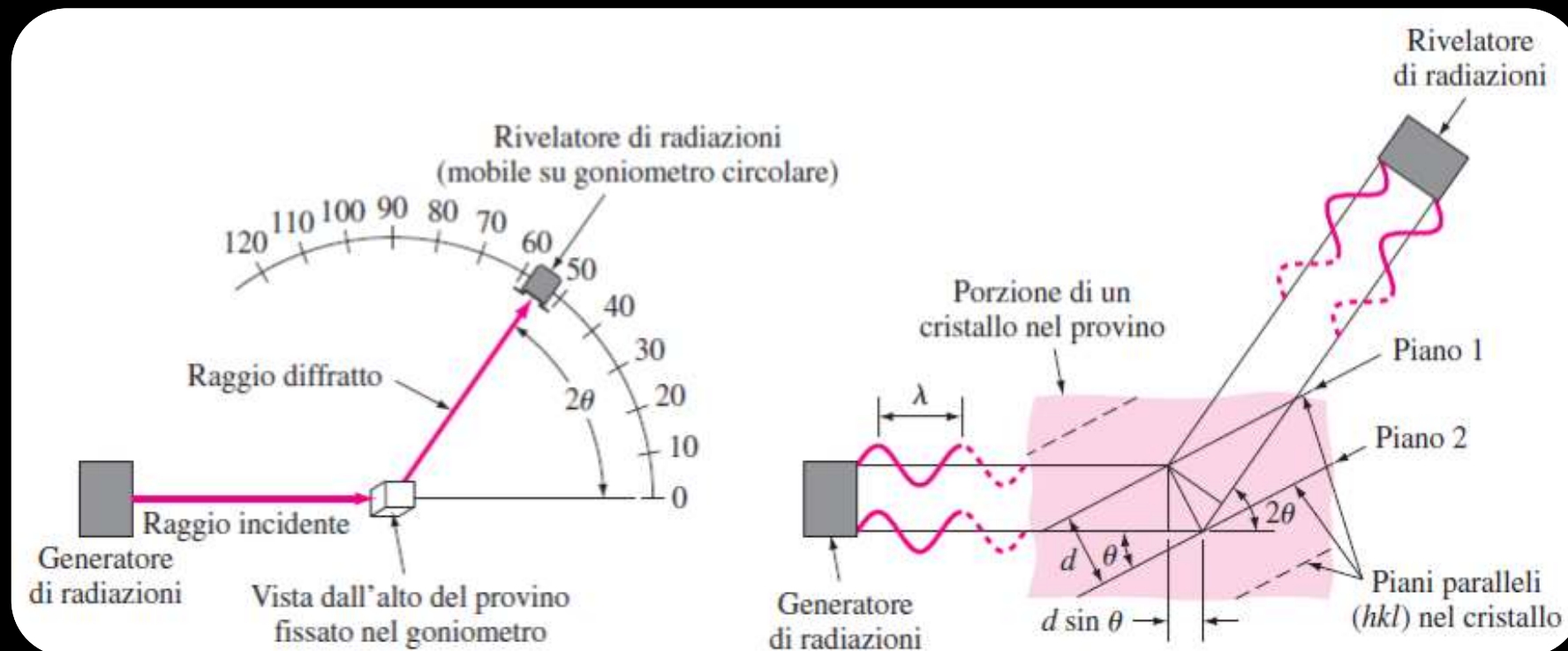


# Analisi della Struttura Cristallina

## Raggi X

Il campione in polvere è utilizzato per le analisi di diffrazione a raggi-X perchè l'orientamento casuale permette differenti angoli di incidenza

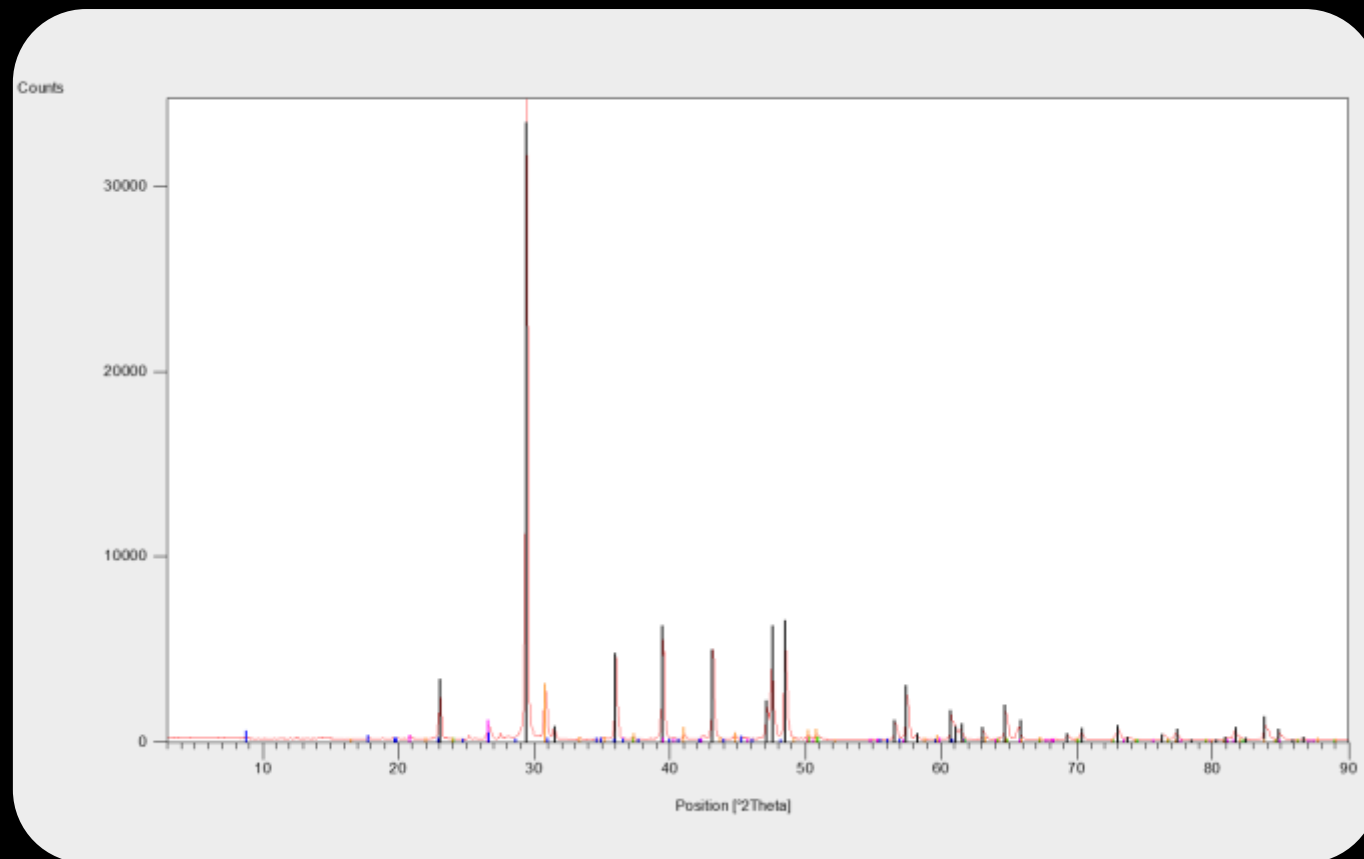
Il contatore di radiazione rileva l'angolo e l'intensità del fascio diffratto



# Analisi della Struttura Cristallina

## XRD

Esempio XRD calcarenite



# Analisi della Struttura Cristallina

## XRD

### Esempio XRD calcarenite

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	72-1652	74	Calcite	0.000	0.958	$\text{CaCO}_3$
*	79-1910	44	Quartz	0.000	0.030	$\text{SiO}_2$
*	12-0088	52	Ankerite	0.000	0.068	$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})(\text{CO}_3)_2$
*	07-0042	39	Muscovite-3\IT\RG	0.000	0.011	$(\text{K, Na})(\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si}_{3.1}\text{Al}_{0.9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
*	74-1687	56	Dolomite	0.000	0.086	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



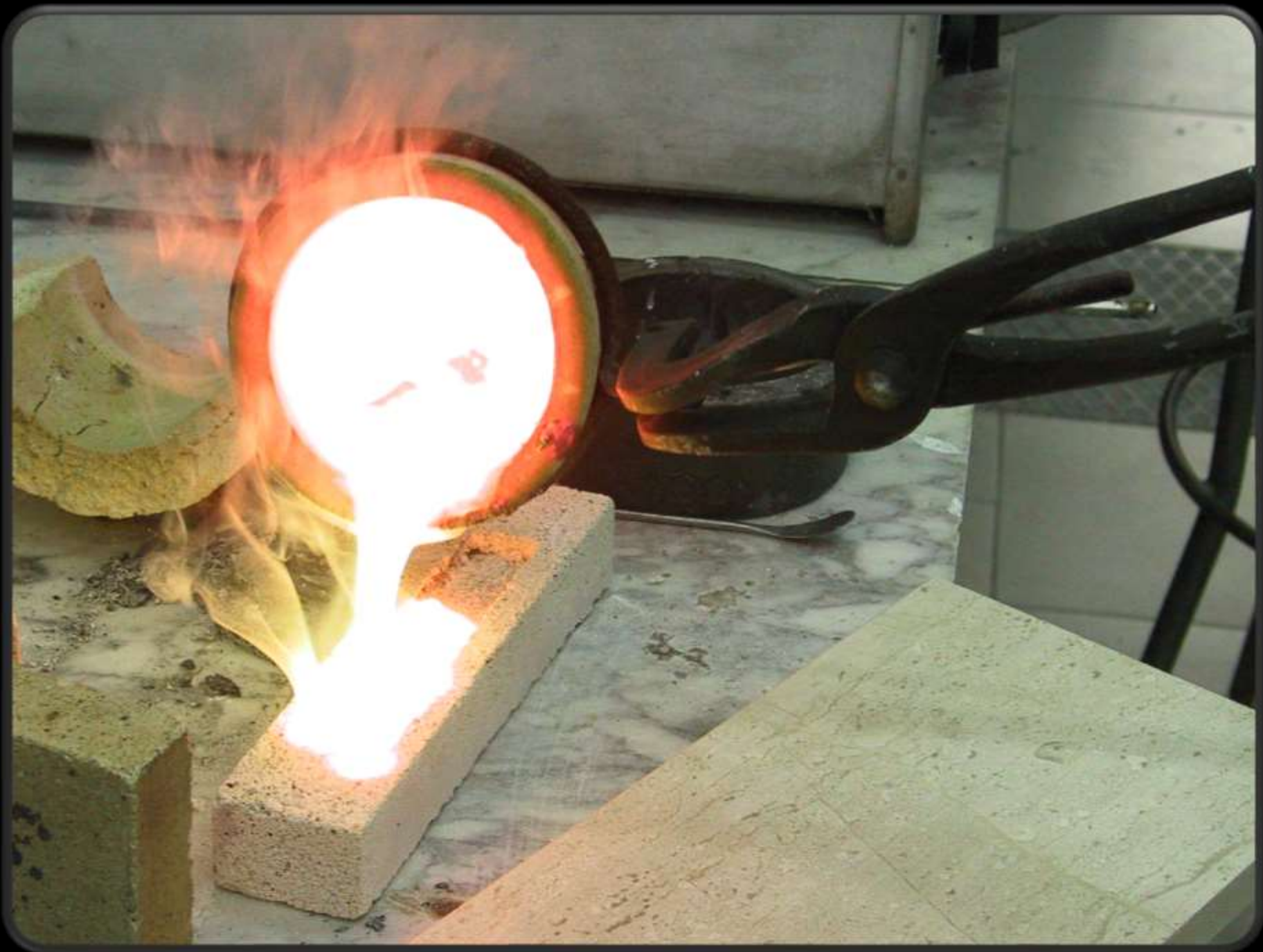
## Studenti Cattive abitudini

1. *Pensare che quanto si studia non serve e non interessa;*
2. *Pensare che l'importante è perdere meno tempo possibile con lo studio della materia;*
3. *Dare poca importanza al proprio benessere psicofisico;*
4. *Non pianificare i propri tempi di studio pensando al tanto tempo a disposizione;*
5. *Ritenerne superflue le strategie di studio e di memoria;*
6. *Studiare in presenza di fonti di distrazione;*
7. *Pensare che tutto il materiale di studio abbia la stessa importanza;*
8. *Continuare a studiare anche se la mente ormai è da un'altra parte;*
9. *Ripetersi ossessivamente la materia, anche dopo aver verificato che essa è sostanzialmente conosciuta;*
10. *Assumere un atteggiamento passivo e abitudinario verso i compiti di apprendimento.*

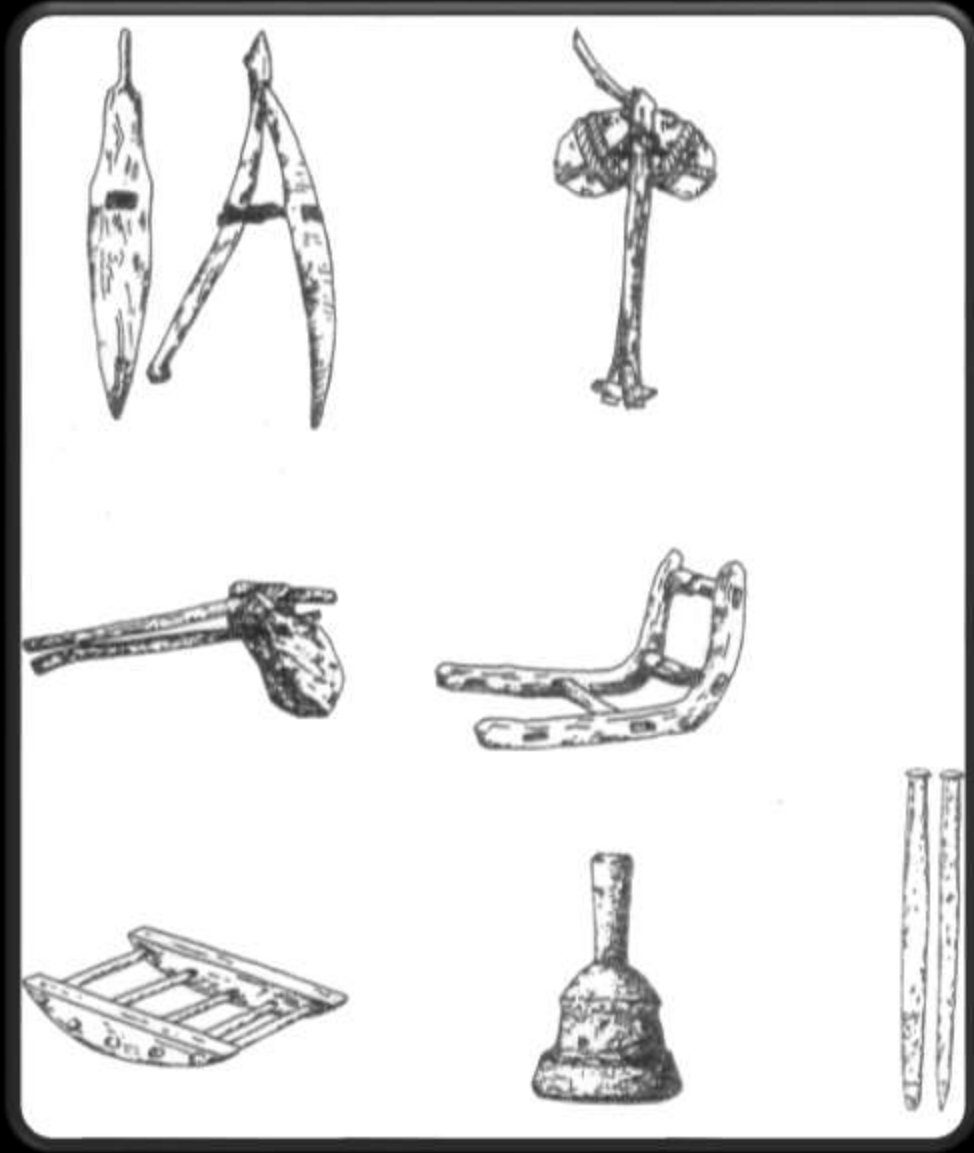


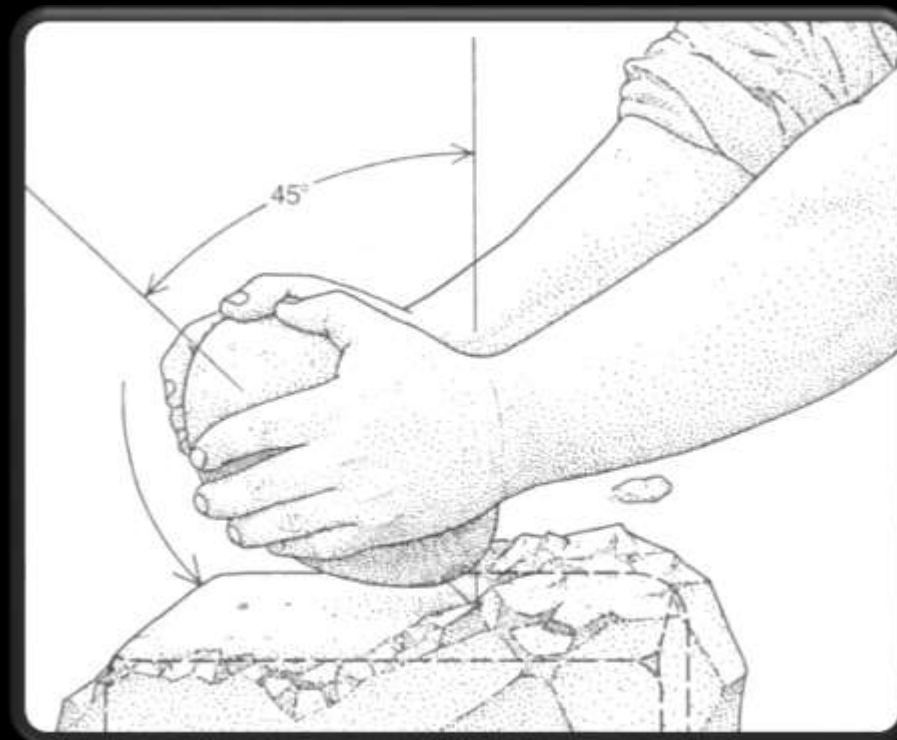
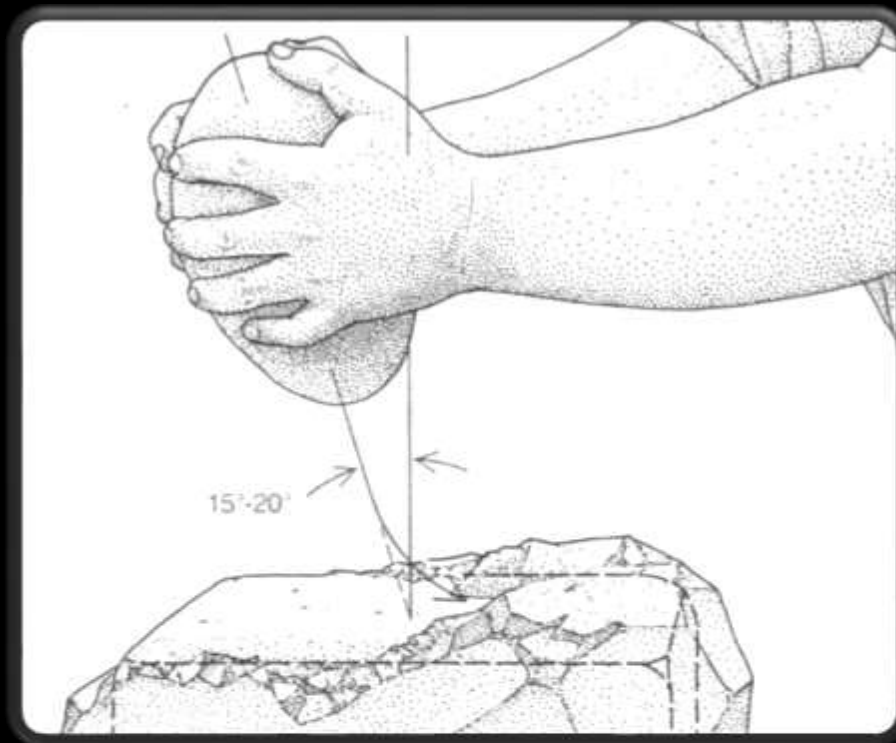
# Solidificazione dei metalli

*Formazione di nuclei stabili*





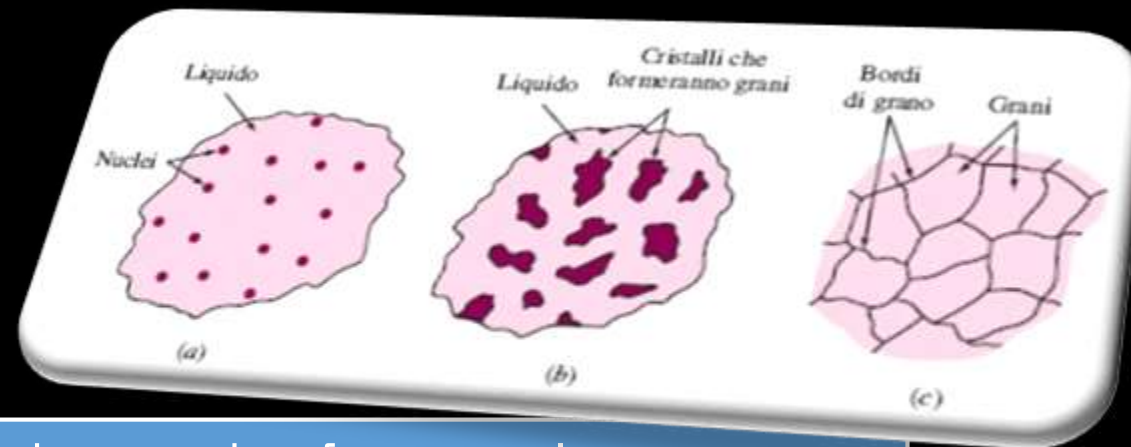




# Solidificazione dei metalli

# Solidificazione dei metalli

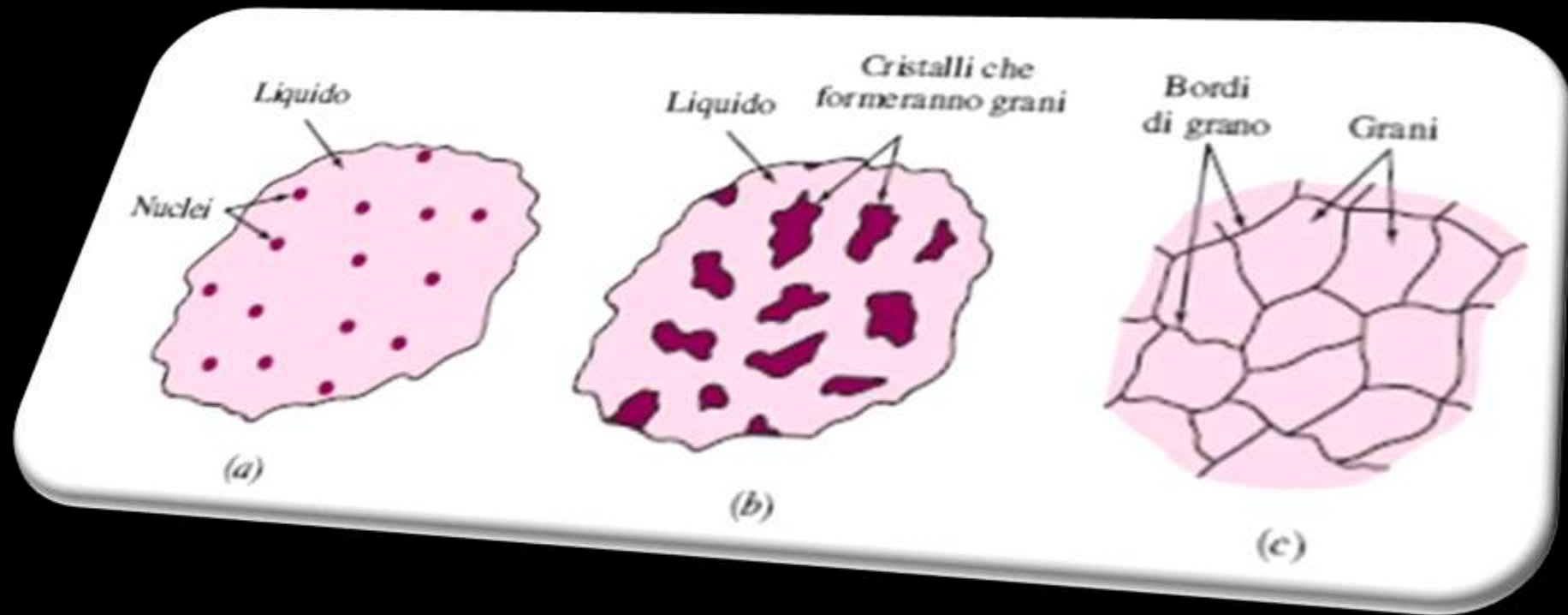
Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi



- I metalli vengono fusi per produrre prodotti finiti e semilavorati
- Due stadi di solidificazione
  - **Nucleazione:** formazione di nuclei stabili
  - **Crescita dei grani:** formazione della struttura a grani
- Gradienti termici definiscono la forma dei grani

# Solidificazione dei metalli

Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi



# Solidificazione dei metalli

## Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

- Due principali meccanismi: *omogeneo* ed *eterogeneo*
- Nucleazione omogenea:
  - Caso principale e più semplice
  - Il metallo stesso fornirà atomi per formare nuclei
  - Il metallo, quando sottoraffreddato in modo significativo, ha molti atomi che si muovono lentamente che si legano tra loro per formare i nuclei
  - Gruppo di atomi al di sotto della *dimensione critica* è detto embrione
  - Se i gruppi di atomi raggiungono la dimensione critica, crescono nei cristalli. Gli altri si dissolvono
  - I gruppi di atomi di dimensione maggiore della dimensione critica sono chiamati nuclei

# Solidificazione dei metalli

## Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi



Metallo	Temperatura di solidificazione		Calore di fusione (J/cm <sup>3</sup> )	Energia superficiale (J/cm <sup>2</sup> )	Massimo sotto-raffreddamento osservato ( $\Delta T$ [°C])
	°C	K			
Pb	327	600	280	$33.3 \times 10^{-7}$	80
Al	660	933	1066	$93 \times 10^{-7}$	130
Ag	962	1235	1097	$126 \times 10^{-7}$	227
Cu	1083	1356	1826	$177 \times 10^{-7}$	236
Ni	1453	1726	2660	$255 \times 10^{-7}$	319
Fe	1535	1808	2098	$204 \times 10^{-7}$	295
Pt	1772	2045	2160	$240 \times 10^{-7}$	332

Pb 327 600 280  $33.3 \times 10^{-7}$  80

Al 660 933 1066  $93 \times 10^{-7}$  130

Ag 962 1235 1097  $126 \times 10^{-7}$  227

Cu 1083 1356 1826  $177 \times 10^{-7}$  236

Ni 1453 1726 2660  $255 \times 10^{-7}$  319

Fe 1535 1808 2098  $204 \times 10^{-7}$  295

Pt 1772 2045 2160  $240 \times 10^{-7}$  332

# Solidificazione dei metalli

Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

## Energia libera di volume $G_v$

- Emessa nella trasformazione da liquido a solido
- $\Delta G_v \rightarrow$  scambio in energia libera per unità di volume tra liquido e solido
- Lo scambio di energia libera per un nucleo sferico di raggio  $r$  è dato da

$$\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$$

## Energia di superficie $G_s$

- Richiesta per formare una nuova superficie solida
- $\Delta G_s \rightarrow$  energia necessaria per formare una superficie
- $\gamma \rightarrow$  energia libera di superficie specifica

Quindi:

- $\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma$

# Solidificazione dei metalli

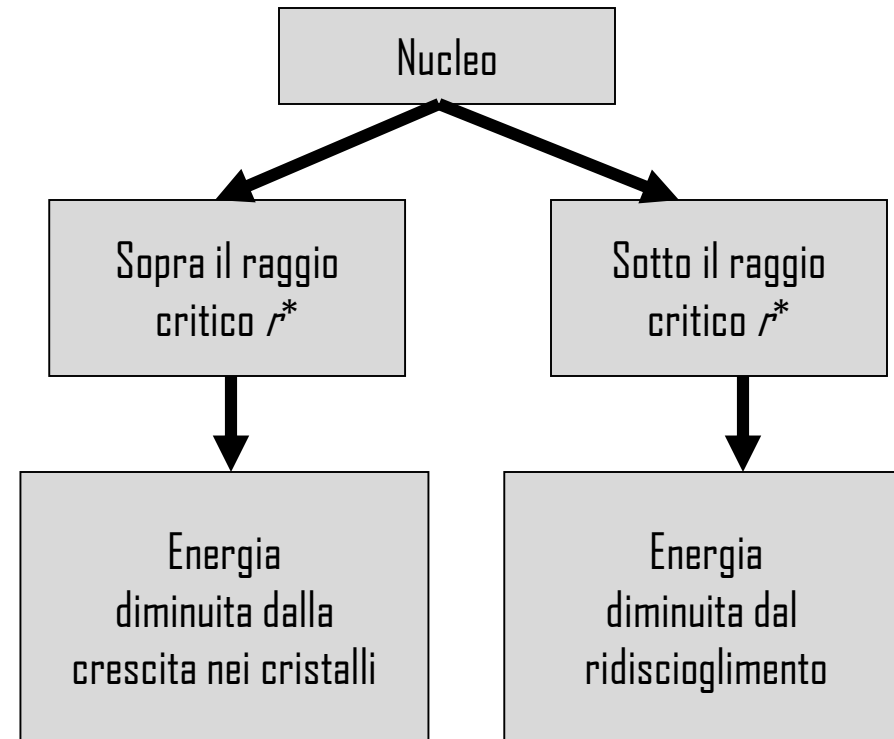
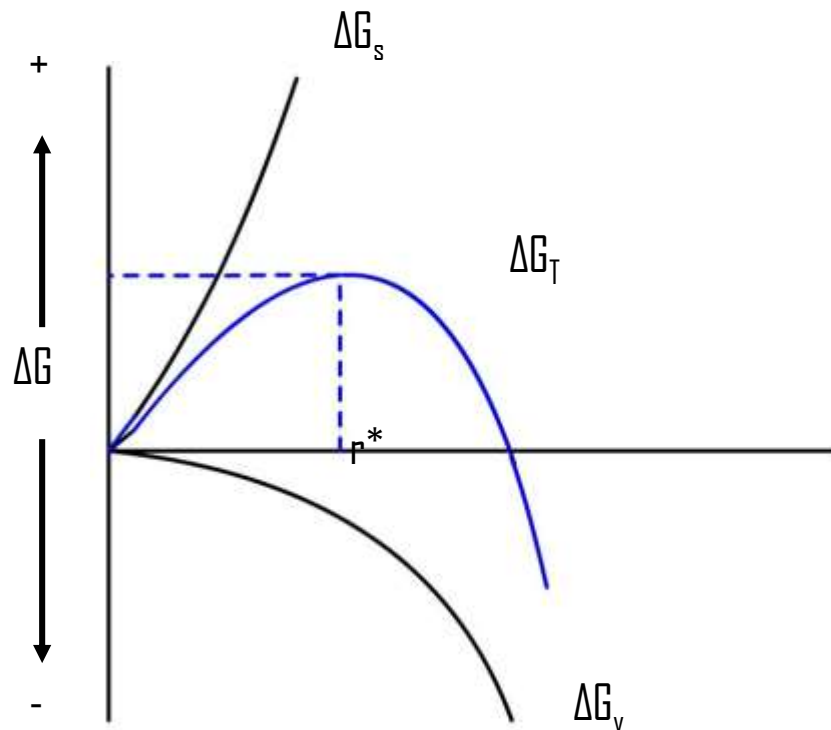
## Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

L'*energia libera totale* è data da

$$\Delta G_T = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma$$

Poiché quando  $r=r^*$ ,  $d(\Delta G_T)/dr=0$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$$



# Solidificazione dei metalli

## Raggio critico e sottoraffreddamento

- Maggiore il grado di sottoraffreddamento, maggiore è la variazione nell'energia libera di volume  $\Delta G_v$
- $\Delta G_s$  non varia significativamente
- Quando la quantità di *sottoraffreddamento*  $\Delta T$  aumenta, la dimensione critica del nucleo diminuisce
- Il raggio critico è correlato al sottoraffreddamento secondo la relazione:

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_f \Delta T}$$

$r^*$  = raggio critico del nucleo

$\gamma$  = energia libera di superficie

$\Delta H_f$  = calore latente di fusione

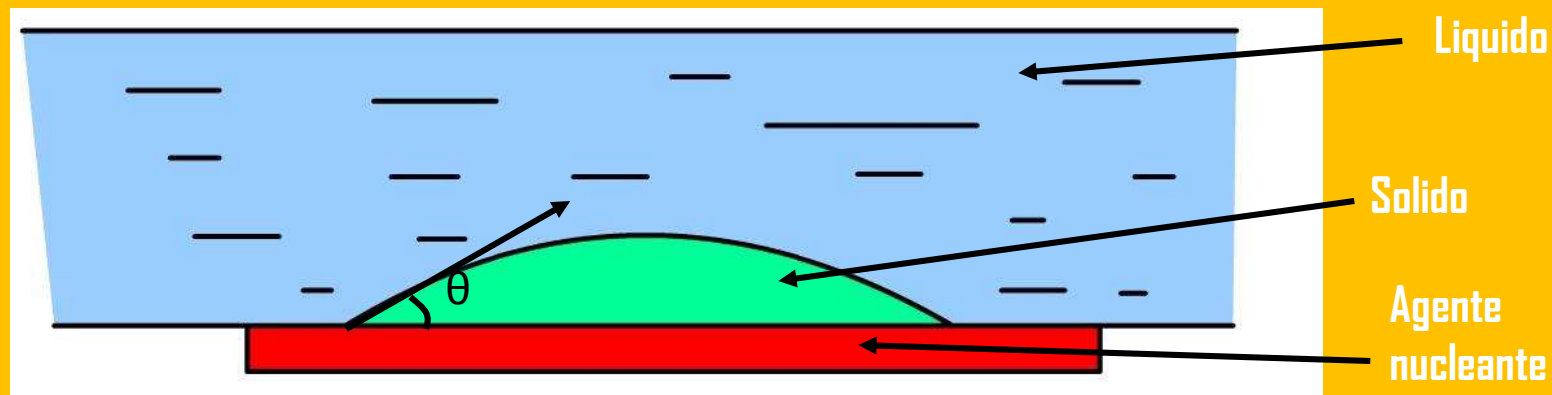
$\Delta T$  = quantità di sottoraffreddamento

- I nuclei crescono nei cristalli in differenti direzioni
- I *bordi dei cristalli* si formano quando i cristalli si uniscono tra loro a completa solidificazione
- I cristalli nei metalli solidificati sono detti grani
- I grani sono separati dai *bordi di grano*
- Maggiore è il numero di siti di nucleazione disponibili, maggiore è il numero dei grani formati

# Solidificazione dei metalli

## Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

- La nucleazione **eterogenea** avviene in un liquido sulla superficie del materiale strutturale. Es.: impurezze insolubili
- Queste strutture, dette **agenti nucleanti**, abbassano l'energia libera richiesta per formare nuclei stabili



- Gli agenti nucleanti abbassano anche la dimensione critica
- Per la solidificazione è richiesta una quantità minore di sottoraffreddamento
- Usata ampiamente nelle industrie

# Solidificazione dei metalli

Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

- I nuclei crescono nei cristalli in differenti direzioni
- I *bordi dei cristalli* si formano quando i cristalli si uniscono tra loro a completa solidificazione
- I cristalli nei metalli solidificati sono detti grani
- I grani sono separati dai *bordi di grano*
- Maggiore è il numero di siti di nucleazione disponibili, maggiore è il numero dei grani formati

# Solidificazione dei metalli

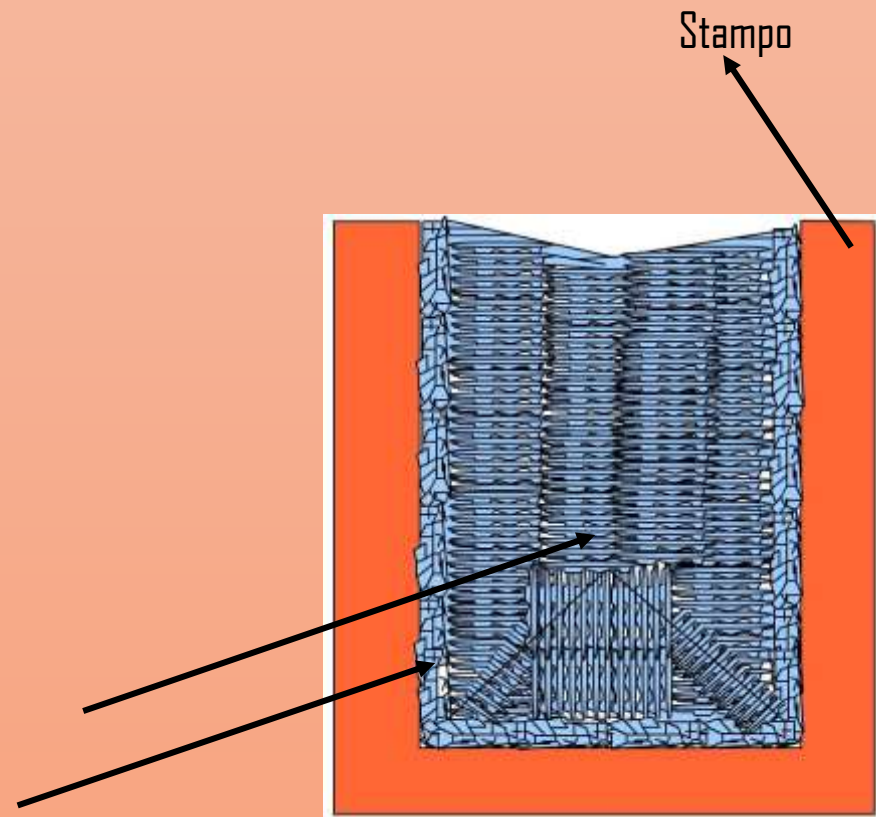
Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

Quando un metallo relativamente puro è fatto solidificare in una lingottiera non agitata senza l'uso di affinatori di grano, si ottengono:

- Grani equiassici
- Grani colonnari

Grani colonnari

Grani equiassici



# Solidificazione dei metalli

## Formazione di nuclei stabili nei metalli liquidi

- **Grani equiassici:**

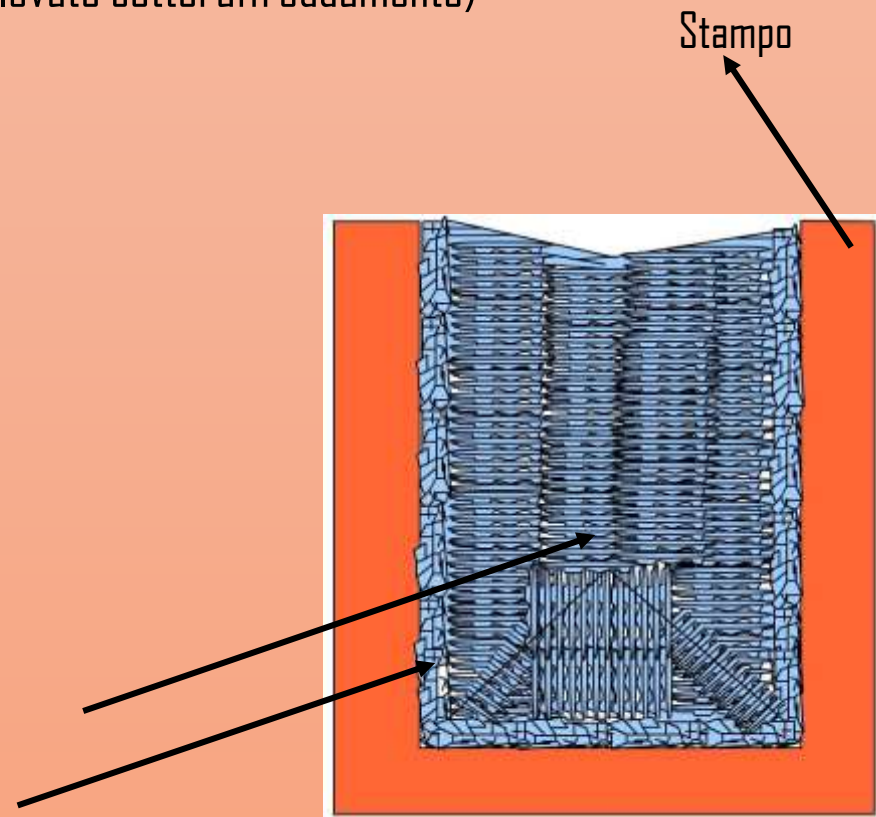
- I cristalli, minori in dimensione, crescono nello stesso modo in tutte le direzioni
- Formati nei siti ad alta concentrazione di nuclei
- Esempio: parete dello stampo freddo (elevato sottoraffreddamento)

- **Grani colonnari:**

- Lunghi, sottili e a grana grossa
- Crescono preferenzialmente lungo una direzione
- Formati nei siti a lento raffreddamento e ripido gradiente di temperatura
- Esempio: grani lontani dalla parete dello stampo

Grani colonnari

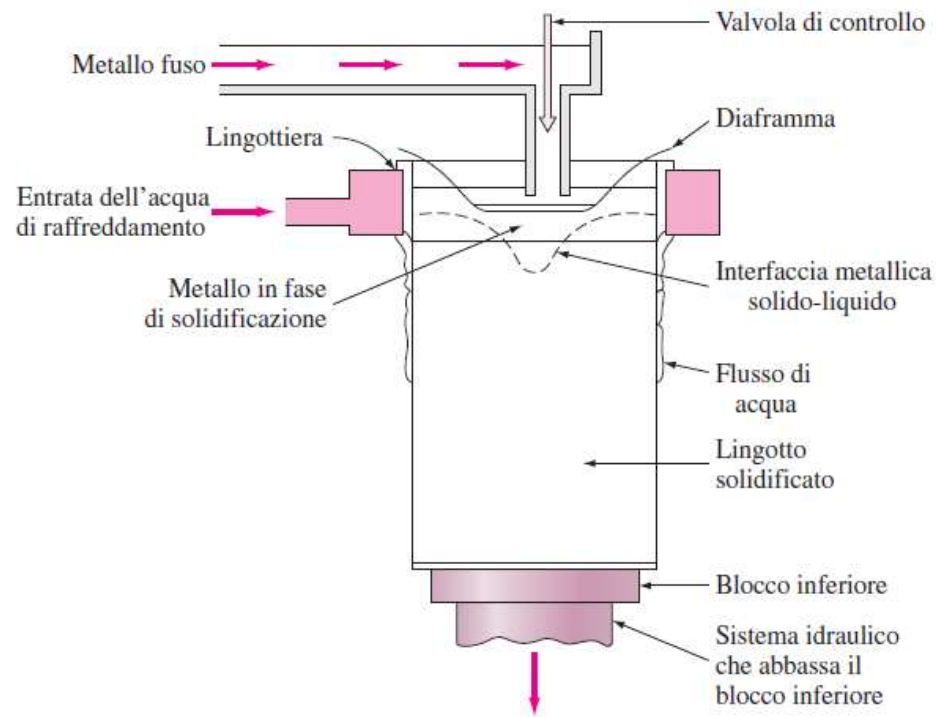
Grani equiassici



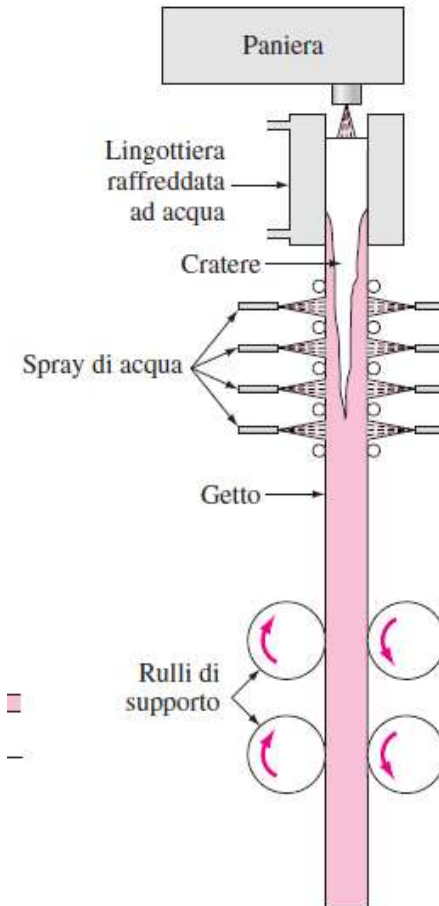
# Solidificazione dei metalli

## Struttura dei grani nei getti industriali

Nelle industrie, il metallo fuso è trasformato in prodotti semilavorati o finiti



Unità per colata semicontinua diretta per alluminio



Colata in continuo per lingotti di acciaio

# Solidificazione dei metalli

## Struttura dei grani nei getti industriali

Per ottenere getti con dimensione dei grani "fine", vengono aggiunti degli affinatori di grano al metallo liquido. Nel caso delle leghe di alluminio, per esempio si aggiungono piccole quantità di:

- titanio;
- boro;
- zirconio.

Questo avviene nella fase precedente alla colata

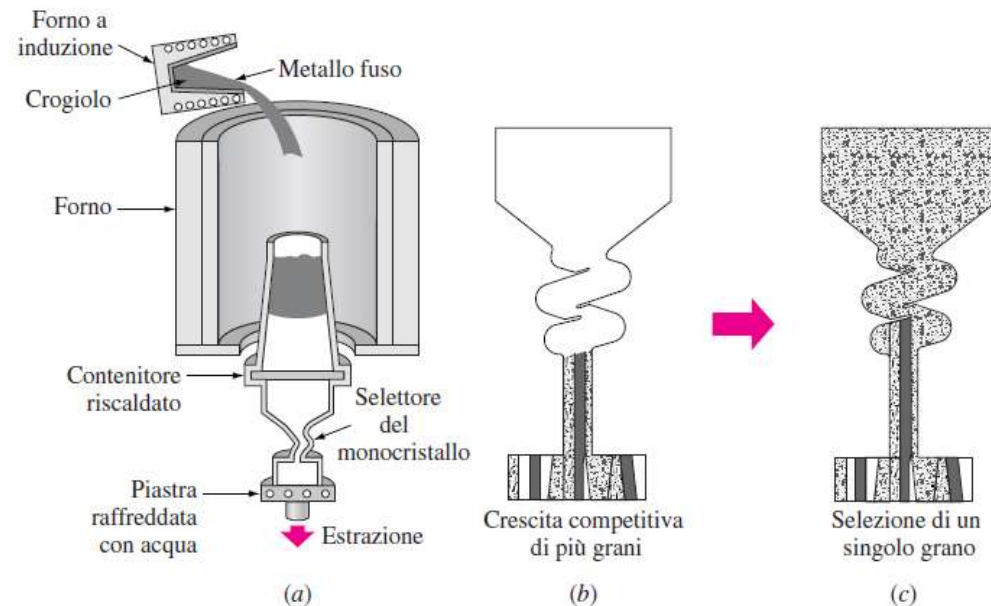


Struttura a grani di alluminio fuso con (a) e senza (b) raffinatori di grano

# Solidificazione dei metalli

## Struttura dei grani nei getti industriali

- Per alcune applicazioni (per es.: palette di turbine a gas in ambienti ad alta temperatura), sono necessari monocristalli
- I monocristalli hanno resistenza a *creep* ad alta temperatura
- Il calore latente di solidificazione passa tra i cristalli che stanno solidificando per far crescere il monocristallo
- La velocità di crescita è mantenuta costante in modo che la temperatura all'interfaccia solido-liquido sia leggermente inferiore al punto di fusione



Crescita di un monocristallo per turbine *airfoil*

# Solidificazione dei metalli

## Soluzioni Solide Metalliche

Raramente i metalli vengono utilizzati allo stato puro:

- Rame 99.99% per fili elettrici grazie alla sua elevata conducibilità.
- Alluminio 99.99% (alluminio superpuro) per applicazioni decorative dovute alla sua elevata lucentezza.

# Solidificazione dei metalli

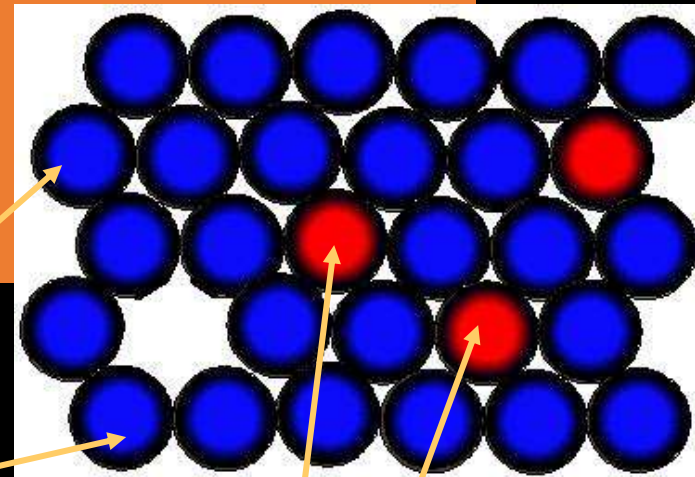
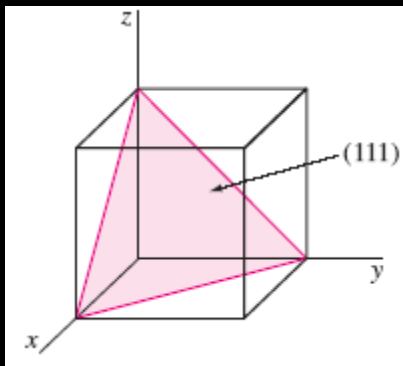
## Soluzioni Solide Metalliche

- Le leghe sono utilizzate nella maggior parte delle applicazioni industriali
- La lega è una miscela di due o più elementi metalli e non metalli
- Esempio:
  - Ottone Cartridge è una lega binaria 70% Cu e 30% Zinco
  - Inconel è una superlega a base di nichel con circa 10 elementi di lega
- La ***soluzione solida*** è un tipo semplice di lega nella quale gli elementi sono dispersi in una singola fase

# Solidificazione dei metalli

## Soluzioni Solide Metalliche - Sostituzionali

- Gli atomi di soluto sostituiscono atomi di solvente in un reticolo cristallino
- La struttura rimane invariata
- Il reticolo cristallino può essere leggermente distorto per la variazione di diametro degli atomi
- La percentuale di soluto nel solvente può variare da 1% al 100%



Atomi di solvente

Atomi di soluto

Piano (111) cella CFC

# Solidificazione dei metalli

## Soluzioni Solide Metalliche

- La solubilità dei solidi è maggiore se:
  - Il diametro degli atomi non differisce più del 15%
  - Le strutture cristalline sono simili
  - Non c'è grande differenza nella elettronegatività in modo che non si formino composti
  - gli elementi hanno la stessa valenza

<b>Sistema</b>	<b>Differenza raggio atomico</b>	<b>Differenza di elettronegatività</b>	<b>Solubilità solida</b>
<b>Cu-Zn</b>	<b>3.9%</b>	<b>0.1</b>	<b>38.3%</b>
<b>Cu-Pb</b>	<b>36.7%</b>	<b>0.2</b>	<b>0.17%</b>
<b>Cu-Ni</b>	<b>2.3%</b>	<b>0</b>	<b>100%</b>

# Solidificazione dei metalli

## Soluzioni Solide Metalliche - Interstiziali

Gli atomi di soluto si inseriscono tra i vuoti (interstizi) degli atomi di solvente

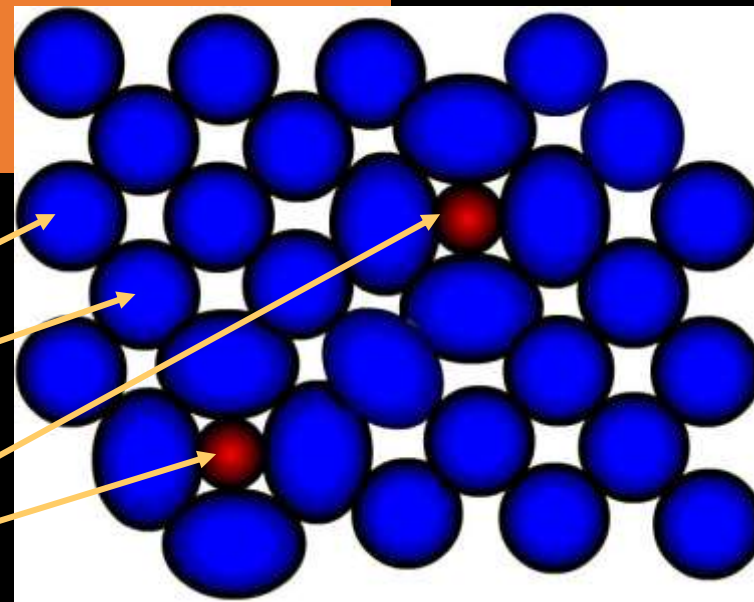
Gli atomi di solvente in questo caso dovrebbero essere più grandi degli atomi di soluto

Esempio: tra 912 e 1394 °C, si forma la soluzione solida interstiziale di carbonio nel ferro  $\gamma$  (CFC)

Un massimo di 2.08% di carbonio può dissolversi negli interstizi del ferro

Atomi di ferro,  $r = 0.129\text{nm}$

Atomi di carbonio,  $r = 0.075\text{nm}$



# Solidificazione dei metalli

## Soluzioni Solide Metalliche - Interstiziali

Atomi di ferro,  $r = 0.129\text{nm}$

Differenza del raggio atomico: 42%

Atomi di carbonio,  $r = 0.075\text{nm}$

In una struttura FCC del ferro  $\gamma$  il raggio dell'interstizio vuoto è di 0.053 nm,  
Si capisce perché la solubilità del carbonio sia solo del 2.08%

In una struttura CCC del ferro  $\alpha$  il raggio dell'interstizio vuoto è di 0.036 nm,  
Si capisce perché appena sotto 723°C la solubilità del carbonio sia solo del 0.025%

# Solidificazione dei metalli

## Difetti Cristallini

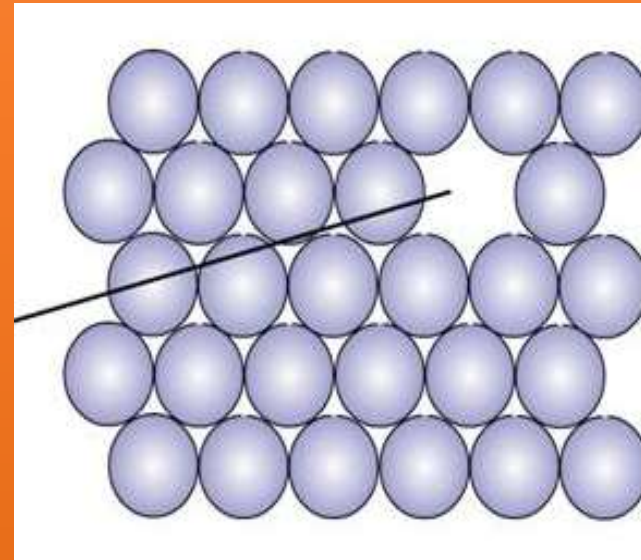
- Nessun cristallo è perfetto
- I difetti influenzano le proprietà meccaniche, le proprietà chimiche e quelle elettriche
- I difetti possono essere classificati come:
  - difetti di punto/zero dimensioni;
  - difetti di linea (dislocazioni)/una dimensione;
  - difetti bidimensionali;
  - difetti tridimensionali (cricche, di cui parleremo successivamente).

# Solidificazione dei metalli

## Difetti di Punto - Vacanza

- La vacanza è formata dall'assenza di un atomo
- La vacanza si forma (una su 10.000 atomi) durante la cristallizzazione o a causa della mobilità degli atomi
- L'energia di formazione è 1 ev
- La mobilità delle vacanze determina un gruppo di vacanze
- Sono dovute anche a deformazione plastica, al raffreddamento rapido o al bombardamento di particelle

**Vacanza**

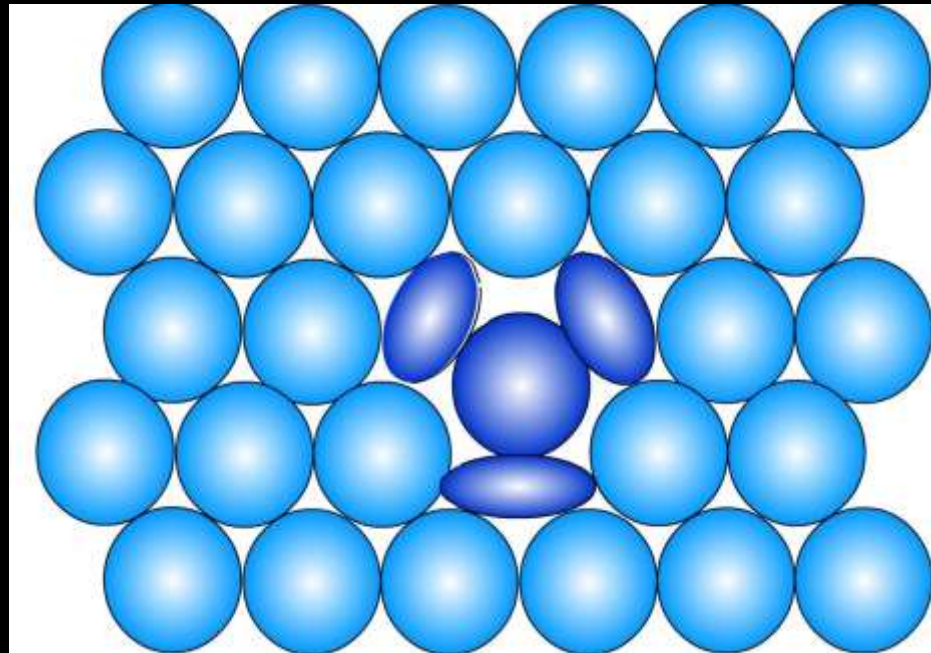


**Le vacanze si muovono per formare un gruppo di vacanze**

# Solidificazione dei metalli

## Difetti di Punto - Autointerstiziale

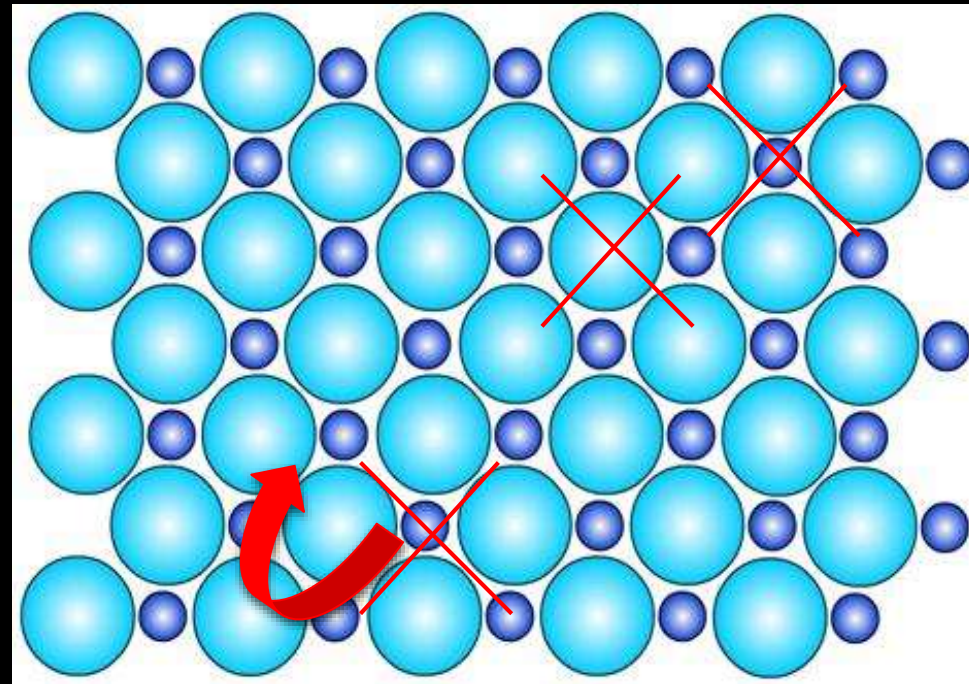
- Gli atomi in un cristallo, talvolta, occupano un sito interstiziale
- Non avviene naturalmente
- Può essere indotto da irraggiamento
- Questo difetto determina una distorsione strutturale



# Solidificazione dei metalli

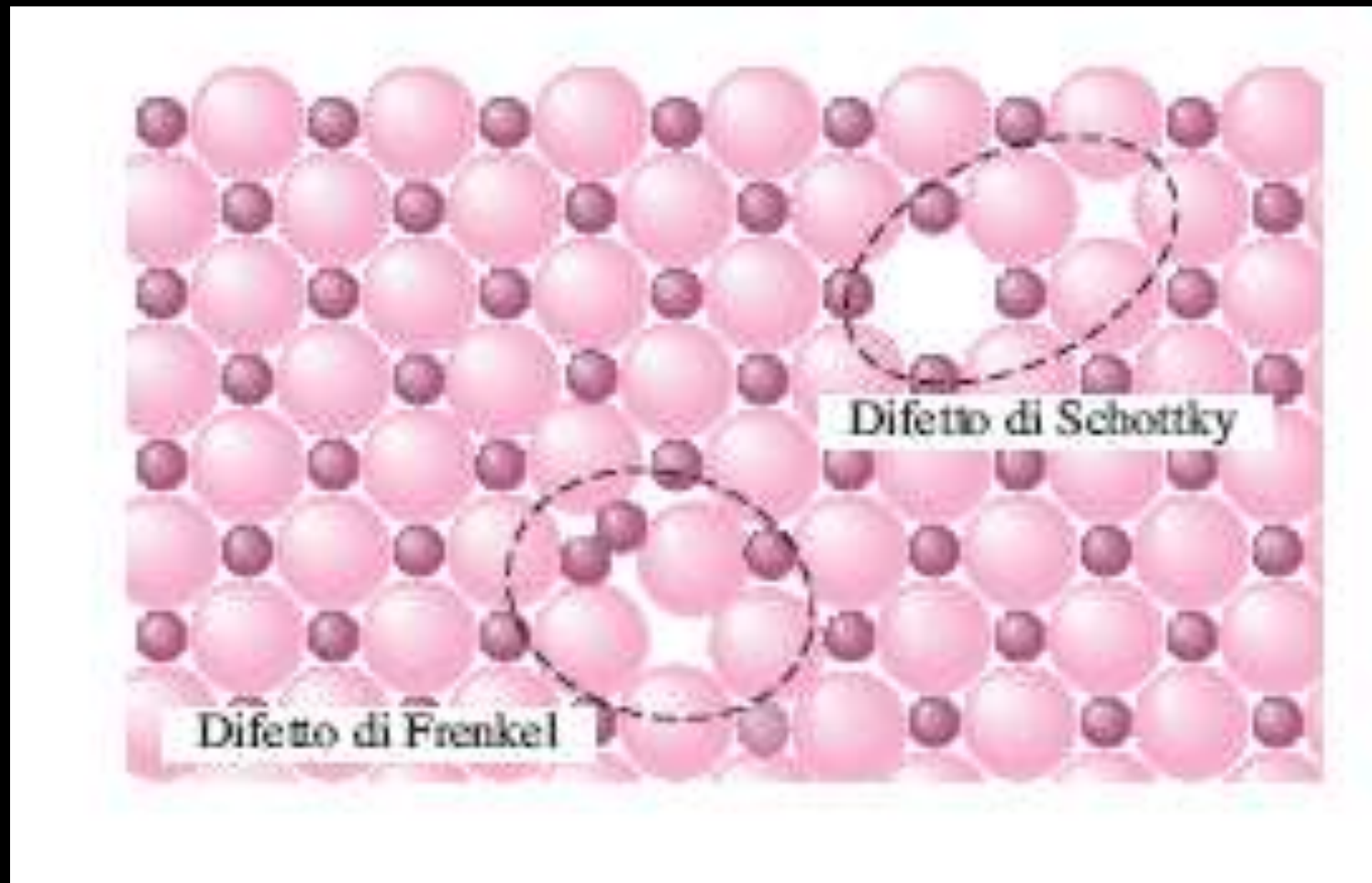
## Difetti di Punto – Schottky e Frenkel

- Il complesso deve mantenere la neutralità di carica
- Se due particelle di carica opposta non sono presenti, si forma una bivacanza catione-anione. Questo è il difetto di Schottky
- Il difetto di Frenkel si forma quando il catione si muove nel sito interstiziale
- Gli atomi di impurità sono considerati difetti di punto



# Solidificazione dei metalli

Difetti di Punto - Schottky e Frenkel



# Solidificazione dei metalli

## Difetti Cristallini – difetti di linea

- Le dislocazioni sono distorsioni nel reticolo cristallino centrate attorno ad una linea
- Formatasi durante
  - solidificazione
  - deformazione permanente
  - condensazione di vacanze
- Differenti tipi di difetto di linea:
  - dislocazione a spigolo
  - dislocazione a vite
  - dislocazione mista

# Solidificazione dei metalli

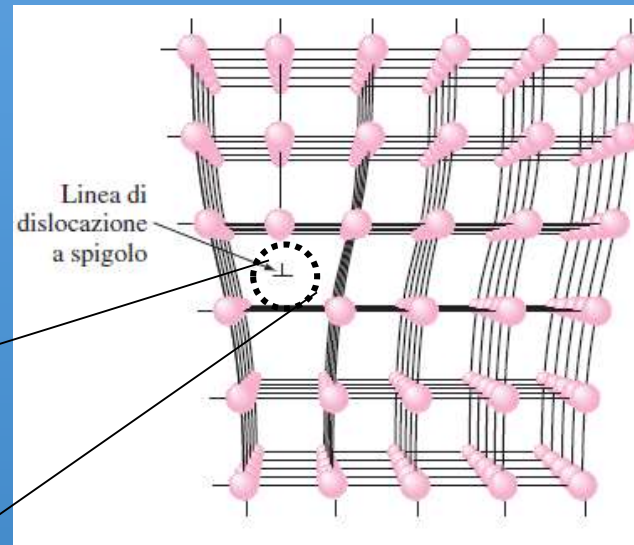
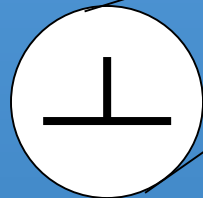
## Difetti di Linea – Dislocazione a spigolo

- Formata dall'inserimento di semipiani di atomi extra

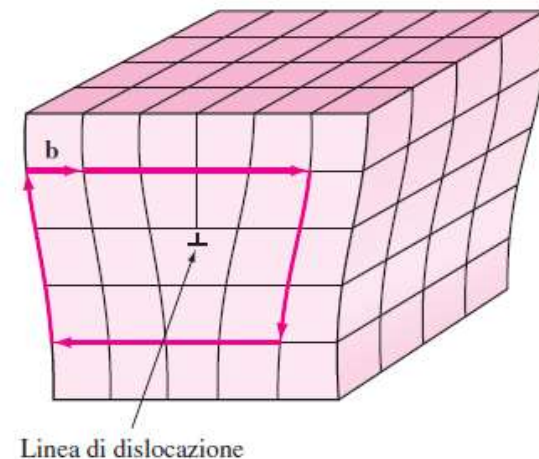
-  dislocazione a spigolo positiva

-  dislocazione a spigolo negativa

- Il vettore di Burgers mostra lo scorrimento di atomi (slittamento)



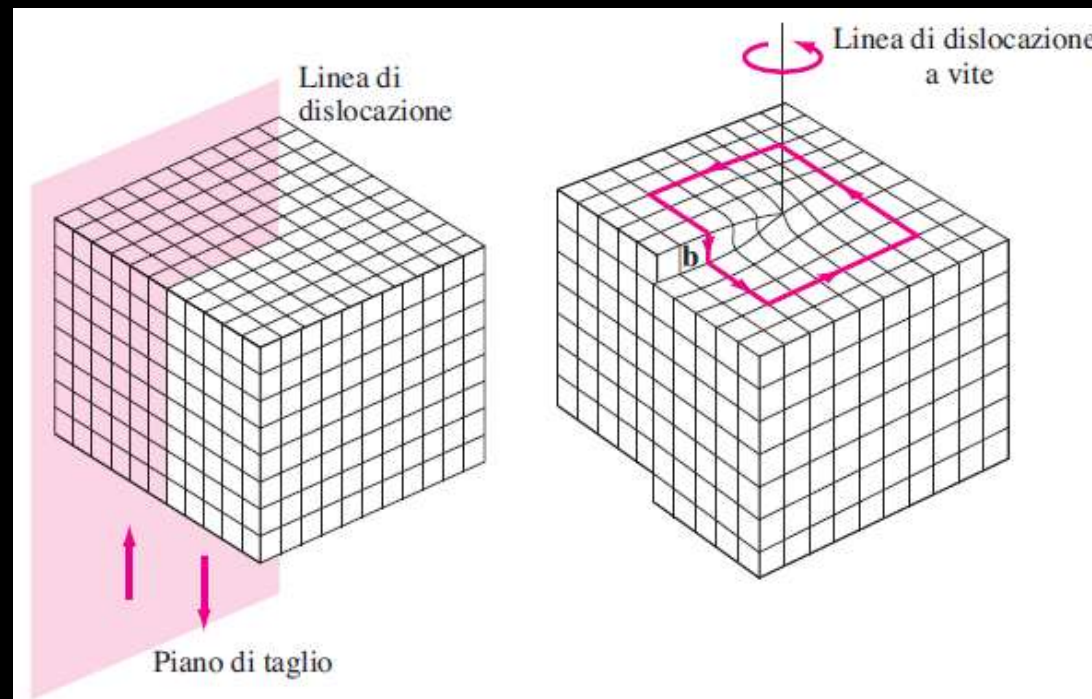
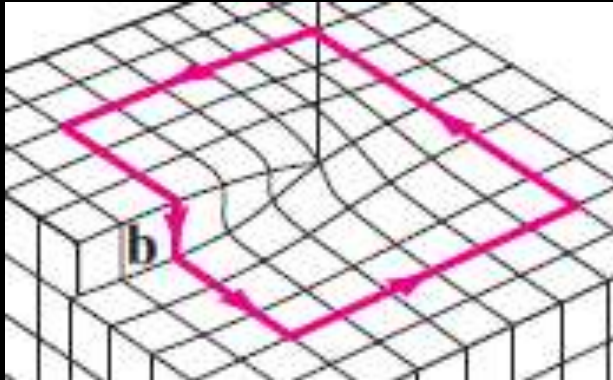
Vettore di Burgers



# Solidificazione dei metalli

## Difetti di Linea – Dislocazione a vite

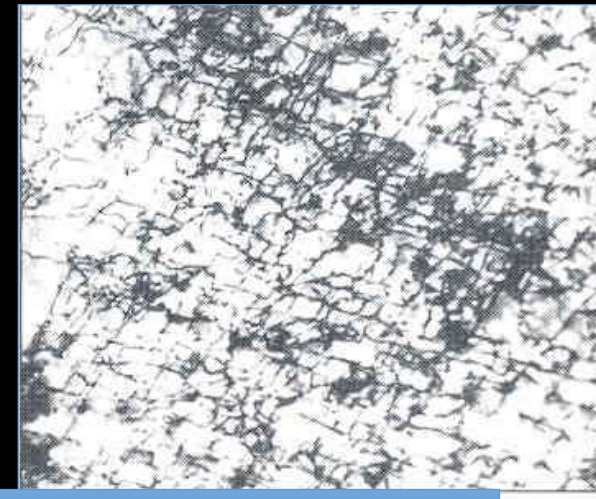
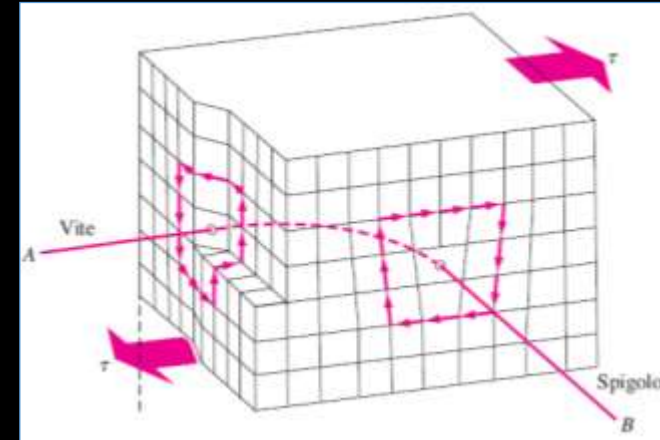
- Formata dagli *sforzi di taglio* applicati su regioni di un cristallo perfetto separato da un piano di taglio
- Distorsione del reticolo sottoforma di una scala a spirale
- Il vettore di Burgers è parallelo alla linea di dislocazione



# Solidificazione dei metalli

## Difetti di Linea – Dislocazione mista

- La maggior parte dei cristalli hanno componenti di entrambi i tipi di dislocazione
- La dislocazione, avendo una disposizione atomica irregolare, apparirà come linee scure quando osservata al microscopio elettronico



Struttura di una dislocazione del ferro deformata al 14% a  $-195^{\circ}\text{C}$

# Solidificazione dei metalli

## Difetti Planari

- *Bordi di grano*, geminati, bordi a basso/alto angolo, difetti di impilamento
- Anche superficie libera di superficie è un difetto: legata ad atomi su una sola parte e quindi maggiore stato energetico → Maggiore reattività
- I nanomateriali hanno piccoli gruppi di atomi e quindi sono altamente reattivi

# Solidificazione dei metalli

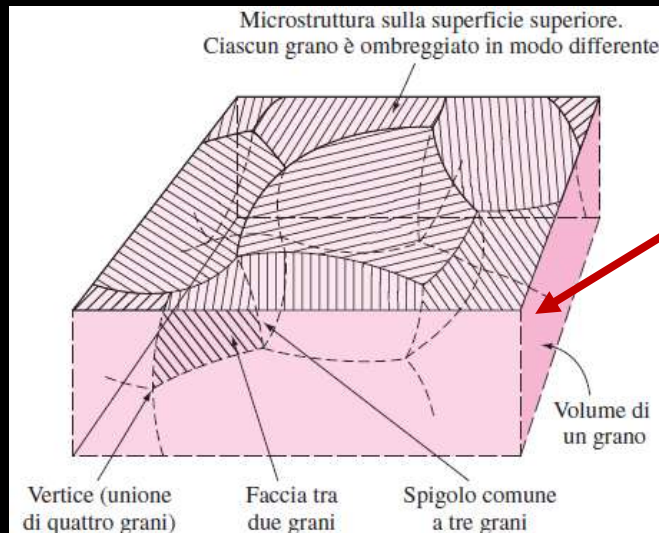
## Dimensioni di Grano

- Influenza le proprietà meccaniche del materiale
- Minore è la dimensione di grano, maggiori sono i bordi di grano
- Maggiori bordi di grano significa maggiore resistenza allo scorrimento (la deformazione plastica è dovuta allo scorrimento)
- Più grani significa proprietà meccaniche più uniformi

# Solidificazione dei metalli

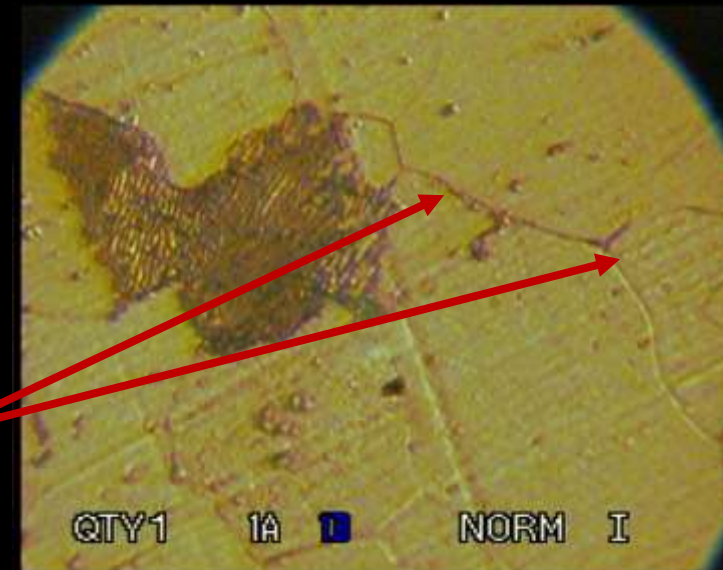
## Bordi di Grano

- I bordi di grano separano i grani
- Formatosi dalla crescita simultanea di cristalli che si incontrano
- Larghezza = 2-5 diametri atomici
- Alcuni atomi si trovano in posizioni deformate nei bordi di grano e alzano l'energia di quest'area.



Visione 3D di grani

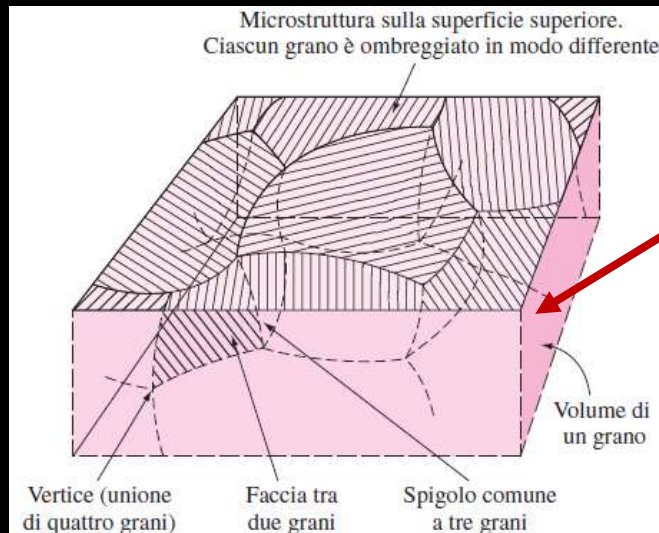
Bordi di grano nell'acciaio 1018



# Solidificazione dei metalli

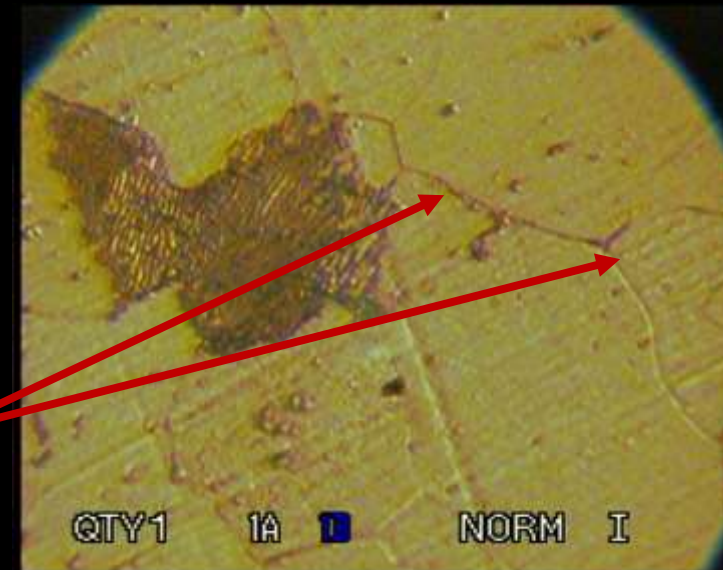
## Bordi di Grano

- Elevata energia e struttura meno densa rendono queste posizioni adatte per la nucleazione e la crescita di precipitati.
- A basse temperature limitano il movimento delle dislocazioni e quindi le deformazioni plastiche.



Visione 3D di grani

Bordi di grano nell'acciaio 1018



# Solidificazione dei metalli

## Dimensioni di Grano

- Il numero 'n', dimensione di grano ASTM, è una misura di dimensione di grano

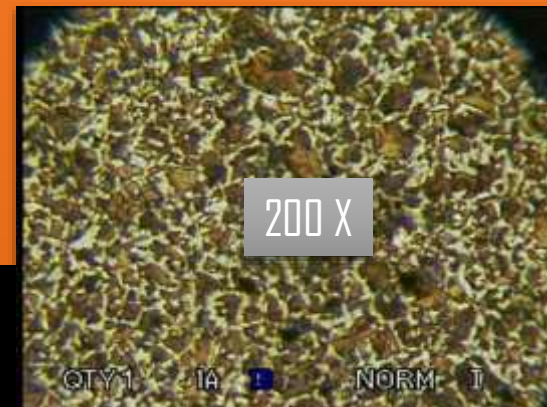
$$N = 2^{n-1}$$

N = numero di grani per inch quadrato di un provino pulito e attaccato chimicamente a 100 X  
n = numero dimensione di grano

N < 3	grani grossi
4 < N < 6	grani medi
7 < N < 9	grani fini
N > 10	grani ultrafini



Acciaio 1018 laminato a freddo, n=10

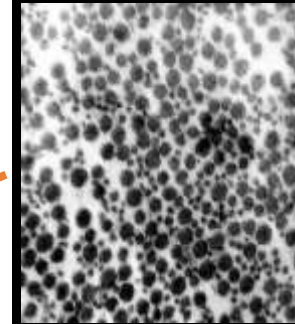
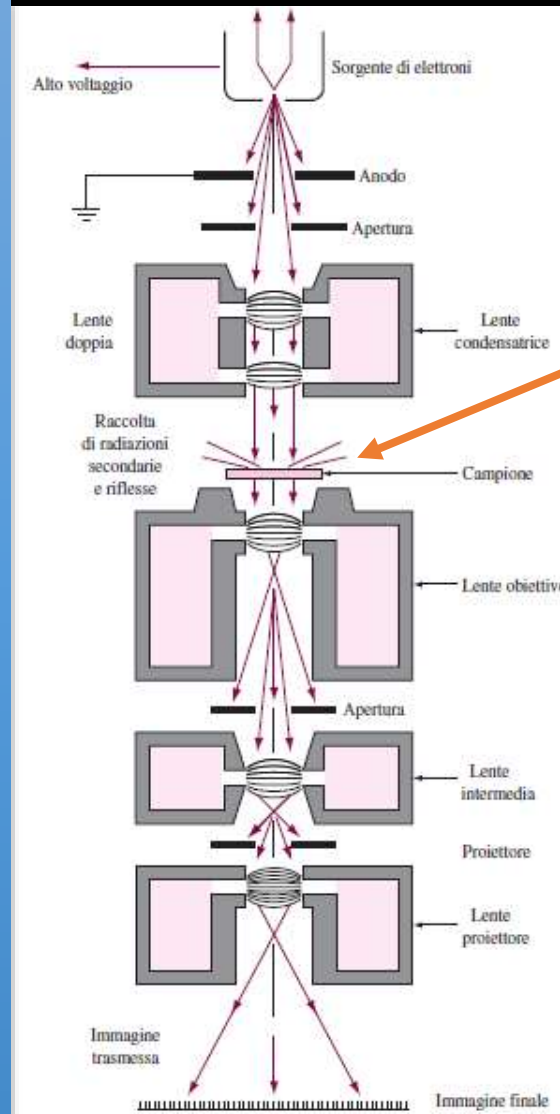


Acciaio 1045 laminato a caldo, n=8

# Solidificazione dei metalli

## Microscopio Elettronico - TEM

- Gli elettroni sono prodotti da un filamento di tungsteno riscaldato
- Accelerati ad alto voltaggio (75 - 120 KV)
- Il fascio di elettroni passa attraverso un campione molto sottile
- La differenza nella disposizione atomica varia le direzioni degli elettroni
- Il fascio è allargato e focalizzato su uno schermo fluorescente

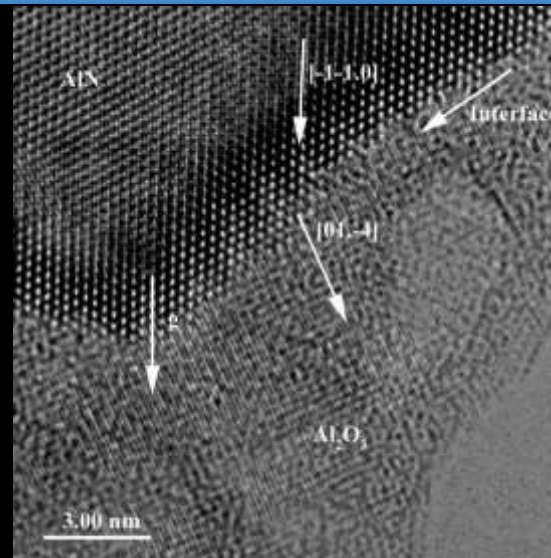


Fibrille di collagene di legamento osservate al TEM

# Solidificazione dei metalli

## Microscopio Elettronico - TEM

- Il TEM richiede una complessa preparazione del campione
- È necessario un provino molto sottile (parecchie centinaia di nanometri)
- Il TEM ad alta risoluzione (HRTEM) permette una risoluzione pari a 0.1 nm
- Possono essere osservate proiezioni 2D di un cristallo con difetti

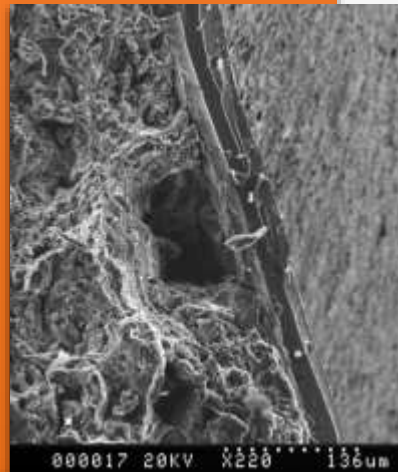


Bordi di grano a basso angolo osservati mediante HRTEM

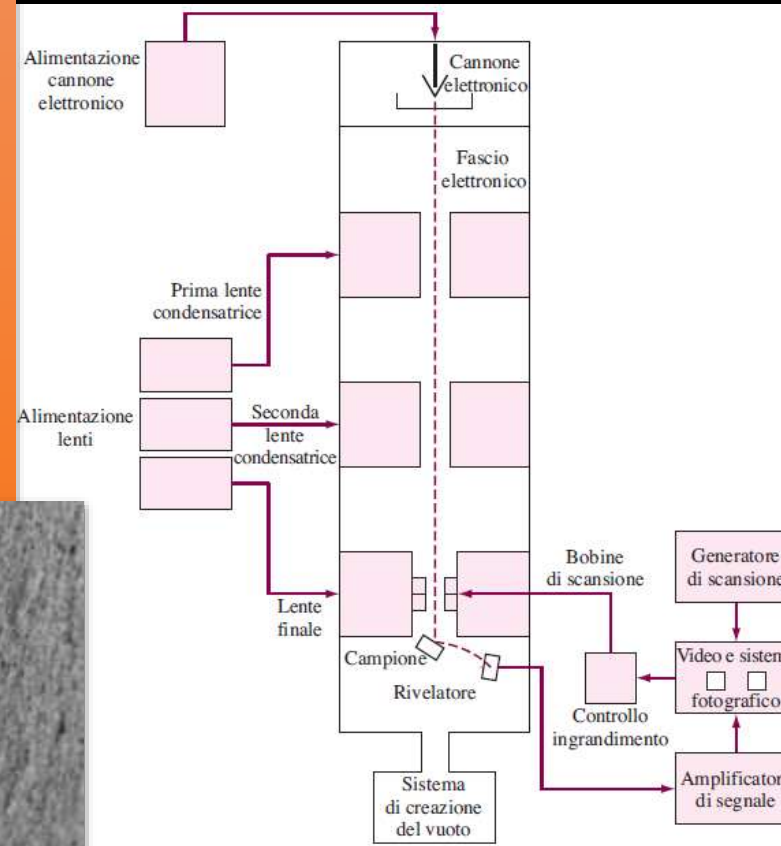
# Solidificazione dei metalli

## Microscopio Elettronico - SEM

- La sorgente elettronica genera elettroni
- Gli elettroni colpiscono la superficie e vengono prodotti elettroni secondari
- Gli elettroni secondari vengono raccolti per produrre un segnale
- Il segnale è utilizzato per produrre l'immagine



SEM di una frattura nel metallo

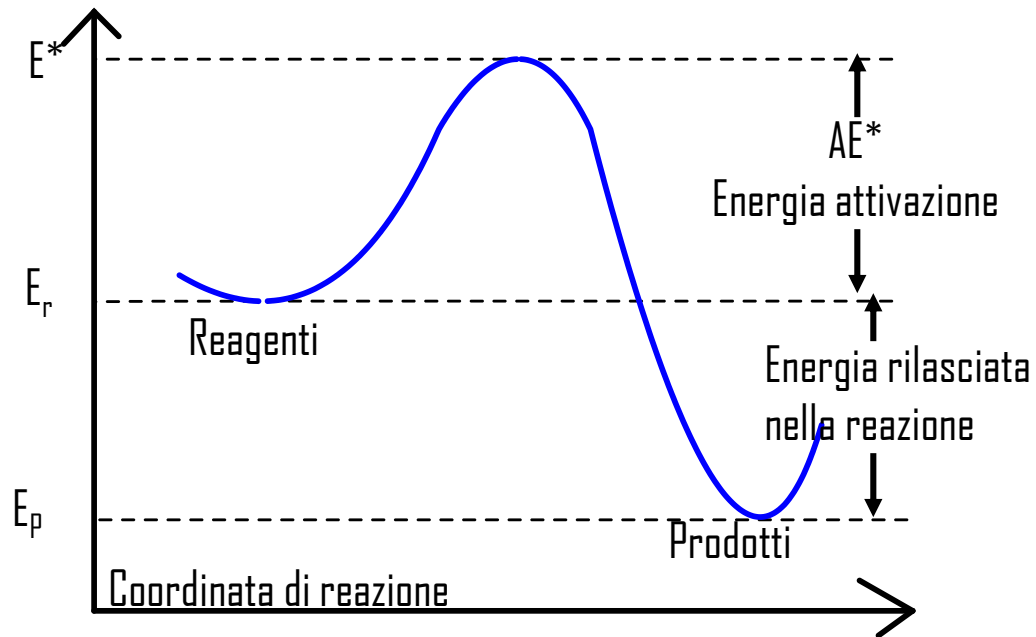


# Modulo di **T**ecnologia dei **M**ateriali

La Diffusione

## Velocità dei processi nei solidi

- Le reazioni avvengono allo stato solido portando a una disposizione atomica più stabile
- Gli atomi che reagiscono devono avere energia sufficiente per superare la barriera di energia di attivazione
- A una data temperatura, non tutti gli atomi hanno energia di attivazione  $E^*$ . Deve essere fornita



$E_r$  = Energia dei reagenti

$E^*$  = Livello energia di attivazione

$\Delta E^*$  = Energia di attivazione

$E_p$  = Energia di prodotto

# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusione

- La *diffusione* è un processo con il quale una materia è trasportata attraverso un'altra materia



- *Esempi:*

- Movimento di particelle di fumo nell'aria: molto veloce
- Movimento di colorante nell'acqua: relativamente lento
- Reazioni allo stato solido: movimento molto ristretto a causa dei legami







# Diffusione atomica nei solidi

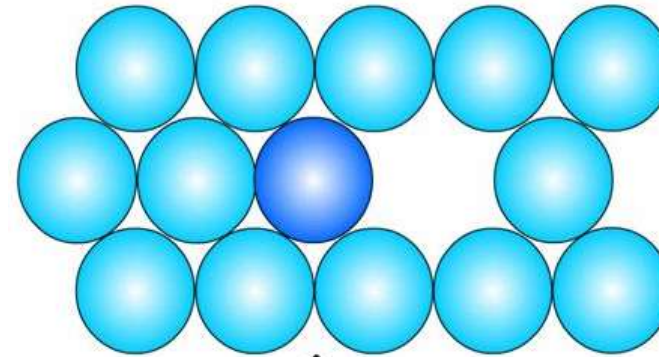
## Diffusione

- Gli atomi diffondono nei solidi se:
  - sono presenti vacanze o altri difetti;
  - c'è sufficiente energia di attivazione.
- Gli atomi si muovono nelle vacanze presenti.
- A elevate temperature si creano più vacanze.
- La velocità di diffusione è maggiore ad alta temperatura.

# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusione per vacanza o sostituzionale

- Esempio: se l'atomo 'A' ha sufficiente energia di attivazione, si muove nella vacanza → ~~diffusione~~



$$\text{Energia di attivazione di diffusione} = \text{Energia di attivazione per formare una vacanza} + \text{Energia di attivazione per muovere una vacanza}$$

- Se aumenta il punto di fusione, aumenta anche l'energia di attivazione

# Diffusione atomica nei solidi

## Autodiffusione

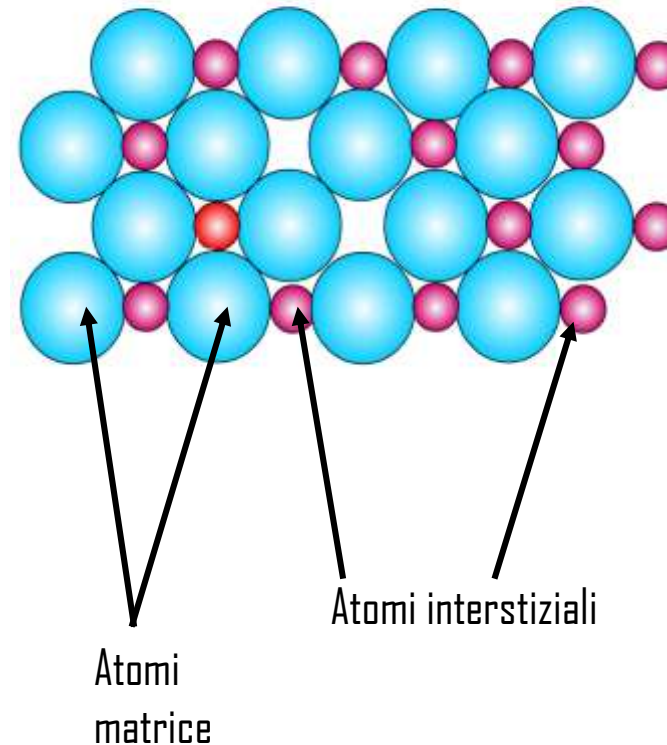
**Tabella 5.1** Energia di attivazione per autodiffusione per alcuni metalli puri

Metallo	Temperatura di fusione (°C)	Struttura cristallina	Intervallo di temperatura studiato (°C)	Energia di attivazione	
				kJ/mol	kcal/mol
Zinco	419	EC	240-418	91.6	21.9
Alluminio	660	CFC	400-610	165	39.5
Rame	1083	CFC	700-990	196	46.9
Nichel	1452	CFC	900-1200	293	70.1
Ferro $\alpha$	1530	CCC	808-884	240	57.5
Molibdeno	2600	CCC	2155-2540	460	110

# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusione per meccanismo interstiziale

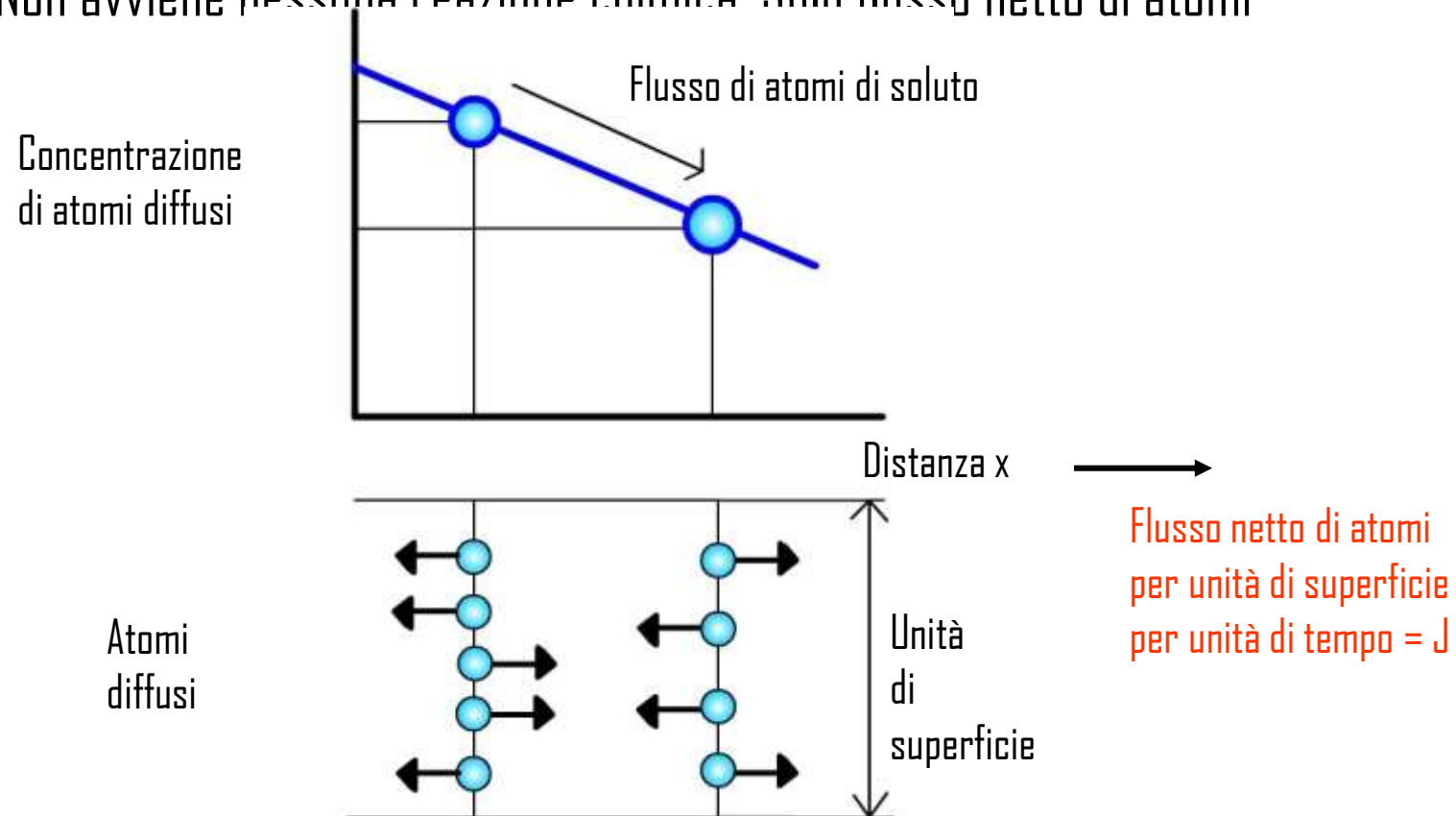
- Gli atomi si muovono da un sito interstiziale ad un altro
- Gli atomi che si muovono devono essere più piccoli degli atomi della matrice
- Esempio:  
il carbonio diffonde interstizialmente nel ferro  $\alpha$  CCC o nel ferro  $\gamma$  CFC



# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusione allo stato stazionario

- Non c'è variazione nella concentrazione di atomi di soluto a differenti piani in un sistema, in un periodo di tempo
- Non avviene nessuna reazione chimica. Solo flusso netto di atomi



# Diffusione atomica nei solidi

## Legge di Fick

- Il flusso di atomi è dato da

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

$J$  = flusso netto di atomi

$D$  = coefficiente di diffusione

$$\frac{dc}{dx} = \text{gradiente di concentrazione}$$

I.e. per la condizione di diffusione allo stato stazionario, il flusso netto di atomi per diffusione atomica è uguale alla diffusione  $D$  per il gradiente di diffusione  $dc/dx$

- Esempio: diffusività del ferro CFC a 500°C è  $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{S}$  ed a 1000°C è  $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{S}$

# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusività

- La diffusività dipende da
  - tipo di diffusione: se la diffusione è interstiziale o sostituzionale
  - temperatura: quando la temperatura aumenta, la diffusività aumenta
  - tipo di struttura cristallina: il cristallo CCC ha APF = 0.68 rispetto al cristallo CFC (APF = 0.74 ) e quindi ha maggiore diffusività. Inoltre in CCC gli spazi interatomici sono maggiori che in CFC.
  - tipo di difetti del cristallo: strutture più aperte (bordi di grano) aumenta la diffusione
  - concentrazione delle specie diffuse: maggiori concentrazioni degli atomi di soluto diffusi influenzeranno la diffusività

# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusività

**Tabella 5.2** Diffusività a 500 °C e a 1000 °C per sistemi di diffusione soluto-solvente

Soluto	Solvente (struttura ospitante)	Diffusività (m <sup>2</sup> /s)	
		500 °C	1000 °C
1. Carbonio	Ferro CFC	$(5 \times 10^{-15})^*$	$3 \times 10^{-11}$
2. Carbonio	Ferro CCC	$10^{-12}$	$(2 \times 10^{-9})$
3. Ferro	Ferro CFC	$(2 \times 10^{-23})$	$2 \times 10^{-16}$
4. Ferro	Ferro CCC	$10^{-20}$	$(3 \times 10^{-14})$
5. Nichel	Ferro CFC	$10^{-23}$	$2 \times 10^{-16}$
6. Manganese	Ferro CFC	$(3 \times 10^{-24})$	$10^{-16}$
7. Zinco	Rame	$4 \times 10^{-18}$	$5 \times 10^{-13}$
8. Rame	Alluminio	$4 \times 10^{-14}$	$10^{-10} M^\dagger$
9. Rame	Rame	$10^{-18}$	$2 \times 10^{-13}$
10. Argento	Argento (cristallo)	$10^{-17}$	$10^{-12} M$
11. Argento	Argento (bordo di grano)	$10^{-11}$	
12. Carbonio	Titanio EC	$3 \times 10^{-16}$	$(2 \times 10^{-11})$

\*Le parentesi indicano che la fase è metastabile.

†M – Calcolato, anche se la temperatura è superiore a quella di fusione.

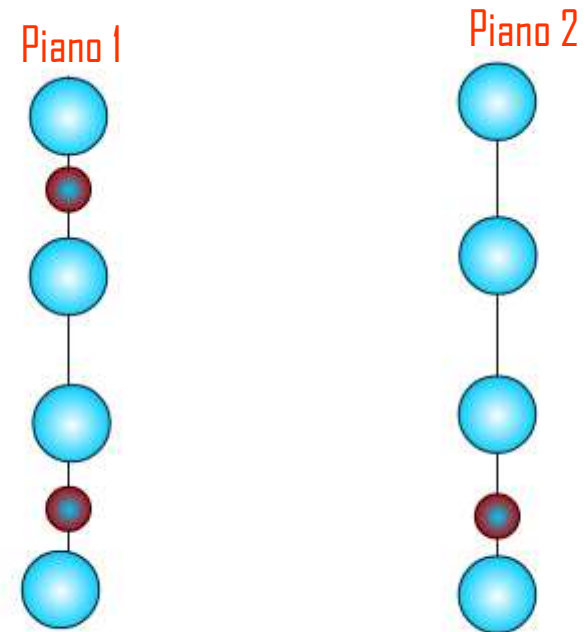
Fonte: L. H. Van Vlack, "Elements of Materials Science and Engineering," 5th ed., Addison-Wesley, 1985.

# Diffusione atomica nei solidi

## Diffusione allo stato non stazionario

- La concentrazione di atomi di soluto in ogni punto del metallo varia con il tempo
- Seconda legge di Fick: la velocità di variazione composizionale è uguale alla diffusività per la velocità di variazione del gradiente di concentrazione

$$\frac{dC_x}{dt} = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dc_x}{dx} \right)$$



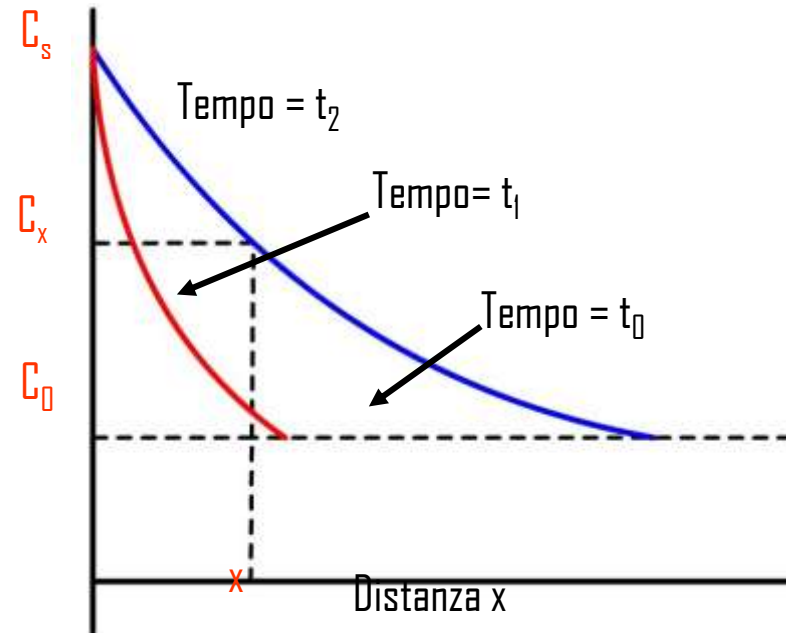
Variatione di concentrazione di soluto  
Atomi con variazioni nel tempo su piani differenti

# Diffusione atomica nei solidi

## Seconda legge di Fick

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

- $C_s$  = concentrazione di superficie di un elemento nel gas che diffonde nella superficie
- $C_0$  = concentrazione iniziale uniforme di un elemento nel solido
- $C_x$  = concentrazione di un elemento a distanza  $x$  dalla superficie al tempo  $t_1$
- $x$  = distanza dalla superficie
- $D$  = diffusività del soluto
- $t$  = tempo



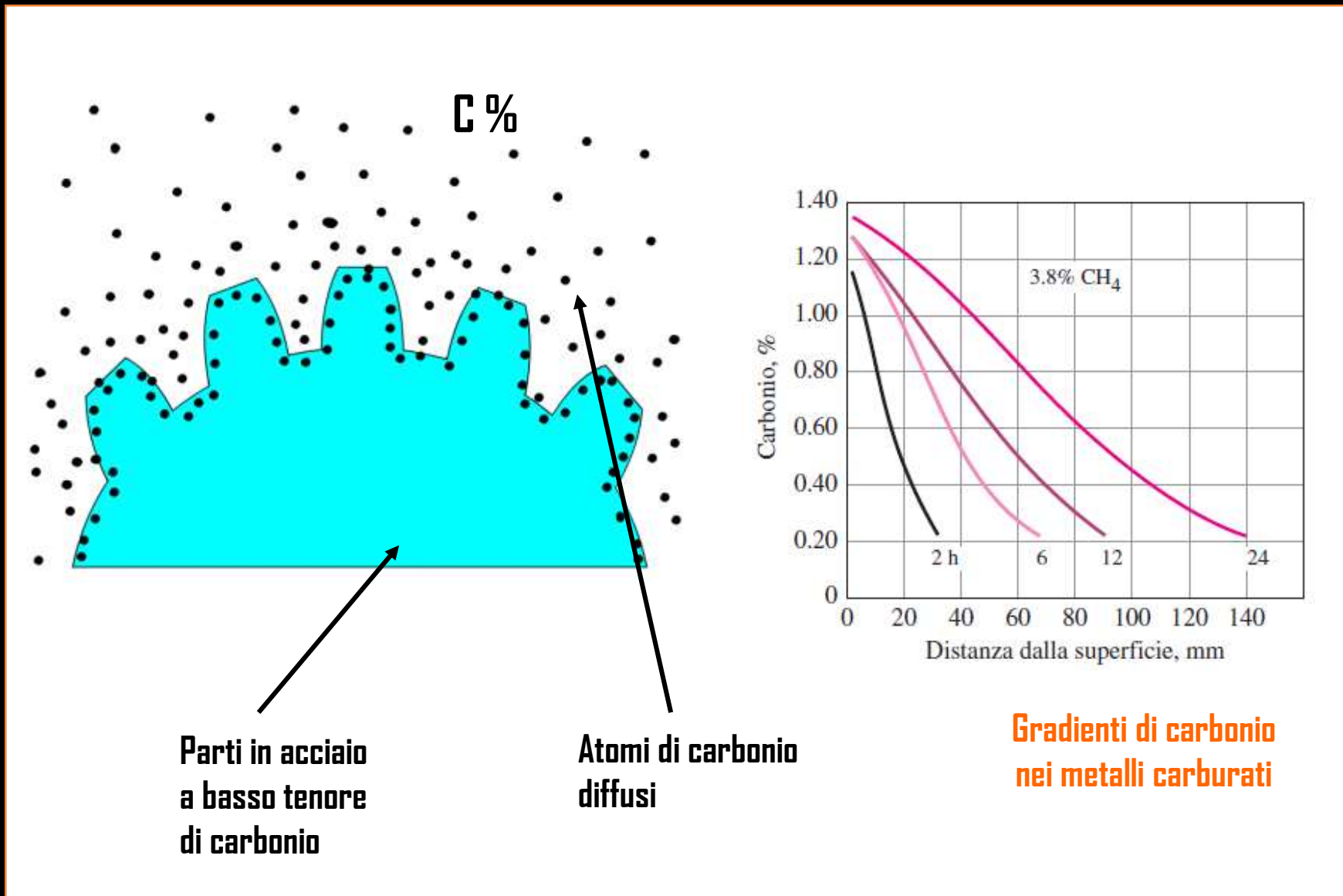
# Diffusione atomica nei solidi

## Applicazioni industriali

- Elementi striscianti e rotanti necessitano di superfici dure
- Questi elementi sono di solito lavorati con acciaio a basso carbonio perché facilitano la lavorazione
- La loro superficie è temprata per *carburazione*
- Elementi in acciaio sono posti ad elevata temperatura ( $927^{\circ}\text{C}$ ) in un'atmosfera di gas idrocarburo ( $\text{CH}_4$ )
- Il carbonio diffonde nella superficie di ferro e riempie lo spazio interstiziale rendendolo più duro

# Diffusione atomica nei solidi

## Applicazioni industriali



# Modulo di **T**ecnologia dei **M**ateriali

Proprietà Meccaniche

# I metalli

## Sforzo e deformazione dei metalli

- I metalli vanno incontro a deformazione sotto l'azione di una forza assiale a trazione
- **Deformazione elastica:** il metallo ritorna alla sua dimensione iniziale quando la forza a trazione è rimossa
- **Deformazione plastica:** il metallo è deformato a un valore tale che non è possibile recuperare la sua dimensione iniziale

